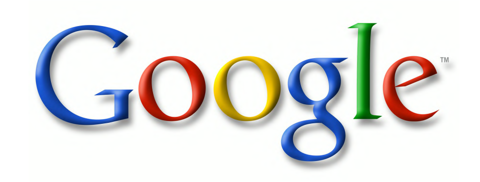


GUIDE

POUR

L'ANALYSE CHIMIQUE

A L'USAGE

DES MÉDECINS, DES PHARMACIENS,

ET DES ÉTUDIANTS EN CHIMIE ET EN MINÉRALOGIE;

Par le Dr Henry WILL,

Professeur ordinaire de Chimie expérimentale à l'Université de Giessen;

TRADUIT D'APRÈS LA TROISIÈME ÉDITION ALLEMANDE,

Par Jean RISLER,

Pharmacien de 1re Classe,
Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris,
Membre du Jury médical du Haut-Rhin, du Conseil d'Hygiène et de Salubrité
et de plusieurs Sociétés savantes.

PARIS.

LABÉ, ÉDITEUR, LIBRAIRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
place de l'École-de-Médecine.

1857

A mon maître
Monsieur Edouard Grima
Souvenir amical.
E. Riche fils
1873

GUIDE

POUR

L'ANALYSE CHIMIQUE,

A L'USAGE

DES MÉDECINS, DES PHARMACIENS,

ET DES ÉTUDIANTS EN CHIMIE ET EN MINÉRALOGIE.

PARIS. — RIGNOUX, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
rue Monsieur-le-Prince, 31.

GUIDE

POUR

L'ANALYSE CHIMIQUE

A L'USAGE

DES MÉDECINS, DES PHARMACIENS,

ET DES ÉTUDIANTS EN CHIMIE ET EN MINÉRALOGIE;

Par le Dr HENRY WILL,

Professeur ordinaire de Chimie expérimentale à l'Université de Giessen;

TRADUIT D'APRÈS LA TROISIÈME ÉDITION ALLEMANDE,

Par JEAN RISLER,

Pharmacien de 1re Classe,
Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris,
Membre du Jury médical du Haut-Rhin, du Conseil d'Hygiène et de Salubrité,
et de plusieurs Sociétés savantes.

PARIS.

LABÉ, ÉDITEUR, LIBRAIRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
place de l'École-de-Médecine.

1857

Il y a quelques mois, M. Risler a fait paraître en France la traduction des tableaux d'analyse chimique qualitative, dressés par M. H. Will, professeur de chimie à l'Université de Giessen. Le succès qui a accueilli cette première publication ne doit pas surprendre ; il ne suffit pas, en effet, de trouver chaque jour des corps nouveaux, des réactions inattendues, et celui qui sait doser avec précision les composés déjà connus rend certes à la société d'utiles services, lui apportant un concours d'autant plus précieux qu'il est d'un intérêt tout pratique. L'industriel, l'agriculteur, le magistrat, ne viennent-ils pas chaque jour poser au savant quelques-uns de ces problèmes que les chimistes allemands aiment à résoudre, mais que pour notre part nous dédaignons un peu trop ? Disons cependant, pour être juste, que le progrès commence à se réaliser : on recherche avec empressement les traités spéciaux d'analyse ; on se plaint que les uns sont trop compliqués, les autres trop concis. Dans ceux-ci, le fil conducteur est difficile à saisir ; dans ceux-là, il y a trop de place pour la théorie, pas assez pour les questions pratiques. C'est déjà beaucoup que de comprendre exactement un besoin et de reconnaître son côté faible ; aussi suis-je certain que les chimistes français apprécieront toute la valeur du nouveau livre que M. Will vient d'achever. C'est un résumé classique et correct de toutes les questions qui se rattachent à l'analyse chimique, depuis la connaissance des composés minéraux les plus élémentaires jusqu'à l'étude des principes organiques les plus compliqués.

La classification adoptée par l'auteur est très-simple :

Dans la première division, sont rangés tous les métaux ;

dans la deuxième, les métalloïdes et les principaux acides organiques ; quant à la troisième, elle comprend les exemples les plus variés d'analyse quantitative.

Revenons maintenant sur chacune de ces grandes divisions, et voyons rapidement ce qu'elles contiennent.

Celle des métaux compte cinq groupes, où viennent se ranger successivement :

Les alcalis (potasse, soude, ammoniaque) ;

Les terres (glucine, zircone, thorine, yttria, etc. etc.) ;

Les terres alcalines (baryte, strontiane, magnésie, chaux) ;

Les métaux proprement dits, partagés en deux sections, suivant leur mode de précipitation par l'hydrogène sulfuré.

Dans la deuxième division, il y a autant de groupes que de métalloïdes. Voici le soufre, le phosphore, l'azote, le chlore, le brome, et l'iode, avec tous leurs composés oxygénés et hydrogénés ; le cyanogène et le sulfocyanogène, le ferrocyanogène et le ferricyanogène, avec leurs combinaisons les plus importantes. Viennent ensuite les fluorures et les borates, la nombreuse classe des silicates naturels et artificiels, l'oxyde de carbone et les carbonates, enfin l'hydrogène, l'eau, et le gaz oléfiant.

C'était peut-être ici le lieu de parler de l'analyse eudiométrique de l'air et des mélanges gazeux ; nous espérons voir combler cette lacune à une prochaine édition. La tâche de l'auteur sera d'autant plus facile à remplir que M. Thénard, dans son ouvrage, et M. Pelouze, dans ses leçons du Collége de France, ont déjà traité cette question avec toute l'autorité qui leur appartient. Quoi qu'il en soit, cette seconde partie se termine par l'étude des principaux acides organiques, tels que les acides oxalique, tartrique, méconique, acétique, gallique, lactique, urique, etc. etc.

Dans tout ce qui précède, M. H. Will se contente d'indiquer les réactions fondamentales pour chaque corps, et on

comprend que ces réactions peuvent devenir quantitatives ou qualitatives, suivant la volonté de l'expérimentateur.

Un grand nombre de corps, comme la chaux et la strontiane, l'alumine et la glucine, l'oxyde de fer et l'oxyde de manganèse, les iodures et les chlorures, etc. etc., ont des propriétés tellement similaires, qu'il faut la plus grande attention pour les distinguer; aussi l'auteur a-t-il soin, en pareil cas, d'indiquer la marche à suivre pour séparer ces corps les uns des autres.

Il y a en outre, dans la troisième partie, des exemples minutieusement détaillés d'analyse quantitative appliquée aux corps le plus en usage dans les arts industriels ou le plus répandus dans la nature; c'est nommer les sulfates de cuivre et de fer, le chlorure de sodium et le carbonate de chaux, le phosphate de soude et l'acétate de plomb, la dolomie, le cuivre pyriteux et la blende, le bronze et le laiton, les monnaies d'or et d'argent, les alliages de la soudure des plombiers et des caractères d'imprimerie, les diverses variétés de feldspath, les os calcinés, les cendres végétales et animales, etc. etc. Tout un chapitre est consacré à l'analyse des eaux minérales, un autre à l'alcalimétrie, à l'acidimétrie, et à la chlorométrie; les oxydes de manganèse des chromates, des salpêtres et des poudres de guerre, sont ensuite présentés avec tous leurs détails et leurs calculs. Cette série est complétée par les règles à suivre pour l'analyse des composés organiques et des sécrétions animales; les exemples choisis (sucre, amidon, quinine, morphine, nicotine, lait et urine) suffisent à l'intelligence de toutes les recherches du même genre.

Le livre se termine par une table des équivalents des corps simples comparés à l'hydrogène, pris pour unité, ce qui simplifie considérablement les calculs.

Certes, dans cette œuvre remarquable, M. Will n'a pas

tout dit, et il aurait pu, en consultant les notes recueillies pendant ses longues et laborieuses recherches, augmenter de beaucoup la partie qui a trait à l'analyse quantitative. Loin de lui en faire un reproche, nous regardons cette sage concision comme un mérite de plus. Quel but l'auteur s'est-il, en effet, proposé d'atteindre, si ce n'est de rompre les débutants aux difficultés de l'analyse chimique ? En lisant avec attention ces pages remplies de faits très-précis et de bons préceptes, il est impossible de ne pas se convaincre que celui qui répéterait conscieusement toutes les expériences décrites, et suivrait pied à pied toutes les méthodes de dosage indiquées, serait parfaitement capable de résoudre tout autre problème d'analyse non abordé par M. Will, et deviendrait un des chimistes les plus sûrs et les plus exercés de son pays.

M. Risler a rendu un incontestable service à ses compatriotes en se chargeant de traduire ce nouvel ouvrage. Il existe quelque part, en Allemagne, un traité fort curieux, faisant connaître une méthode d'analyse chimique entièrement fondée sur l'usage des liqueurs titrées. Avec une patience toute germanique, l'auteur a déterminé à quel poids de précipité correspond 1 centimètre cube de chaque liqueur titrée pour un corps donné ; en un mot, il a fait pour presque tous les composés chimiques nettement définis ce que notre Gay-Lussac a fait pour les monnaies d'or et d'argent. M. Risler, en traduisant une pareille œuvre, montrerait une fois de plus qu'il comprend les besoins de son époque, et sait puiser dans son dévouement à ses confrères le zèle nécessaire pour mener à bonne fin un travail difficile et ingrat.

E. ROBIQUET,

Docteur ès Sciences,
Professeur agrégé de Physique à l'École de Pharmacie.

GUIDE

POUR

L'ANALYSE CHIMIQUE,

A L'USAGE

DES MÉDECINS, DES PHARMACIENS, ET DES ÉTUDIANTS

EN CHIMIE ET EN MINÉRALOGIE.

PREMIÈRE DIVISION.

CARACTÈRES DES OXYDES MÉTALLIQUES ET DE LEURS SELS.

1er GROUPE. — **Alcalis.**

Potasse, *soude*, [lithine], *et ammoniaque* (*).

Les métaux des alcalis (*potassium*, K; *sodium*, Na; et *lithium*, Li) sont plus légers que l'eau; ils la décomposent à la température ordinaire, en mettant l'hydrogène en liberté et en formant avec l'oxygène des oxydes (alcalis fixes, KO, NaO, LiO). Ces oxydes sont solubles dans l'eau, lui communiquent une saveur caustique, et jouissent de la propriété de ramener au bleu le papier de tournesol rougi, et de colorer le papier de curcuma en brun. Les combinaisons de ces métaux avec le *chlore*, le *brôme*, l'*iode*, le *fluor*, le *cyanogène* et le *soufre*, sont également solubles dans l'eau, ainsi que la plupart des combinaisons de leurs oxydes avec les acides minéraux et organiques.

(*) Les oxydes rares sont renfermés dans des crochets [ ]. L'ammoniaque est rangé dans ce groupe, parce qu'il se rapproche le plus des alcalis fixes par ses propriétés

1. **Potasse,** KO. — Elle est très-répandue dans le règne minéral; elle se trouve dans le feldspath, le mica, l'argile, la terre arable, les cendres végétales, et beaucoup de sources d'eaux minérales. — Les sels de potasse, en dissolution aqueuse un peu concentrée, donnent, avec le *chlorure de platine*, un précipité jaune-orange, de chlorure double de platine et de potassium (KCl, $PtCl^2$). Lorsqu'on recherche de petites quantités de potasse, on ajoute à la dissolution du chlorure de platine et quelques gouttes d'acide chlorhydrique; on évapore presque à siccité, et on traite le résidu par l'alcool, qui laisse le chlorure double indissous. — Les sels de potasse additionnés d'*acide tartrique*, jusqu'à forte réaction acide, donnent un précipité cristallin, qui se forme plus ou moins vite, selon le degré de concentration. Ce précipité se forme plus facilement par l'agitation ou le frottement contre les parois du vase; c'est du bitartrate de potasse (crème de tartre, $C^8H^4O^{10}$, KO, HO); il se dissout dans 180 p. d'eau froide, et plus facilement dans les acides minéraux et les dissolutions alcalines. — Les sels de potasse purs (exempts de soude) communiquent à la flamme extérieure du chalumeau une coloration *violette*, mais qui n'est pas également sensible pour tous les sels de potasse. Si on mélange une dissolution de potasse un peu concentrée avec de l'alcool, qu'on chauffe et qu'on allume, l'alcool brûle avec une flamme violette.

2. **Soude,** NaO. — La soude se reconnaît surtout (même en présence des deux autres alcalis fixes) par la coloration jaune intense que ses sels communiquent à la flamme extérieure du chalumeau ou de l'alcool. Comme la soude ne forme que très-peu de combinaisons insolubles avec les acides, on ne possède que peu de moyens sûrs pour la précipiter de ses dissolutions. Le *méta-antimoniate de potasse*, 2 KO, SbO^5, préparé avec soin, et dont la dissolution n'est pas conservée depuis longtemps, forme, dans une dissolution un peu concentrée d'un sel de soude neutre ou seulement légèrement alcalin, un précipité blanc de méta-antimoniate de soude (NaO, SbO^5). Pour faire cette réaction, il faut avant tout avoir éliminé les oxydes alcalino-terreux et les oxydes métalliques.

3. [**Lithine**, LiO.] — On la rencontre en petites quantités dans le pétalite, le spodumen, l'amblygonite, le lepidolite, le triphilline, et dans les sources d'eaux minérales. Tous les sels de lithine sont solubles dans l'eau; le carbonate et le phosphate de lithine sont peu solubles; aussi les dissolutions concentrées de sels de lithine donnent-elles des précipités avec le carbonate et le phosphate de soude (surtout en chauffant et en concentrant). Les sels de lithine ne sont pas précipités par le chlorure de platine et l'acide tartrique. Le chlorure de lithine est déliquescent et soluble dans un mélange d'éther anhydre et d'alcool (moyen de le séparer du chlorure de sodium). Les sels de lithine communiquent à la flamme de l'alcool et à celle du chalumeau une coloration rouge carminée, qui n'est pas masquée par les sels de potasse, mais par ceux de soude. — Fondus avec le carbonate de soude sur une lame de platine, les sels de lithine occasionnent une ternissure jaune foncé; la masse fondue est transparente. — Pour retirer la lithine du triphilline ($3\,(LiO, MnO, FeO)\,PO^5$), on évapore à siccité la dissolution azotique du minerai, on traite le résidu par l'eau bouillante, et on fait bouillir avec un peu d'hydrate de chaux; on traite la liqueur filtrée par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque pour la débarrasser de la chaux; enfin on évapore la liqueur, qui laisse du chlorure de lithium.

Pour rechercher la *potasse*, la *soude* (et la lithine) dans les silicates, qui ne sont pas décomposés par l'acide chlorhydrique, on les pulvérise, on les mélange avec trois à quatre fois leur poids d'hydrate de baryte, de carbonate de baryte ou de chaux vive, et on calcine fortement et d'une manière soutenue dans un creuset de platine. On lessive la masse refroidie et broyée avec l'eau bouillante; on sature la liqueur avec l'acide chlorhydrique, et on évapore après avoir ajouté de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque. On filtre de nouveau; enfin on évapore à siccité et on calcine le résidu qui renferme les alcalis sous forme de chlorures. Ou bien on décompose le minerai complétement par l'acide fluorhydrique, puis on évapore à siccité avec l'acide sulfurique concentré pour chasser le fluorure de silicium des hydrofluosilicates formés; on traite par l'eau bouillante, on précipite (la silice, l'oxyde de

fer, etc.) par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, on filtre, on évapore, et on calcine; les alcalis restent à l'état de sulfates. S'il y avait de la magnésie, il faudrait d'abord l'éliminer par la méthode indiquée à la p. 9. — Les pierres calcaires alcalines sont fortement calcinées, puis traitées par l'eau bouillante, et la liqueur filtrée, évaporée après addition de carbonate d'ammoniaque, comme il a été dit plus haut.

La *potasse* se fait reconnaître, dans un mélange de sels alcalins, par des précipités avec le chlorure de platine et l'acide tartrique; la *soude*, par la coloration qu'elle communique à la flamme du chalumeau et à celle de l'alcool; la *lithine* (en dissolution concentrée), par le phosphate et le carbonate de soude, et par la coloration carminée des flammes.

4. **Ammoniaque**, AzH^3. — Elle est très-répandue dans l'atmosphère, le terreau, les sucs végétaux, etc. — Lorsqu'on chauffe un sel ammoniacal avec un alcali caustique (ou mieux avec de l'hydrate de chaux), il se dégage des vapeurs d'ammoniaque gazeuse, facile à reconnaître à son odeur caractéristique et aux vapeurs blanches de chlorhydrate d'ammoniaque qui se forment lorsqu'on en approche une baguette en verre humectée d'acide chlorhydrique. Pour déceler de très-petites quantités d'ammoniaque, on place le mélange de la liqueur et de chaux vive dans un verre de montre, que l'on recouvre d'abord d'une feuille de papier à filtrer légèrement humectée d'une dissolution de sulfate de cuivre ou de manganèse, puis avec une plaque de verre. S'il y a de l'ammoniaque, il produira une tache bleue d'azur avec le cuivre, ou une tache brune avec le manganèse. Une dissolution chlorhydrique de *molybdate* de soude, renfermant de l'acide phosphorique (30 p. MoO^3 sur 1 p. PO^5), donne avec les liquides ammoniacaux un précipité jaune, qui ne se forme qu'à la longue dans les dissolutions étendues : ce précipité est soluble dans les alcalis, ainsi que dans les acides organiques non volatils. — Le *protonitrate de mercure*, aussi neutre que possible, produit dans les liquides qui ne renferment que de petites quantités d'ammoniaque libre une coloration brune; les sels ammoniacaux légèrement alcalinisés don-

nent avec le sublimé corrosif un précipité blanc. Les réactions des sels ammoniacaux avec le *chlorure de platine* et l'*acide tartrique* sont les mêmes que celles des sels de potasse. Le précipité formé par le chlorure de platine ($AzH^4Cl, PtCl^2$) est insoluble dans l'alcool et l'éther, dégage de l'ammoniaque avec la potasse, et, par la calcination, laisse un résidu de platine pur, qui, traité par l'eau, ne lui abandonne aucune combinaison chlorurée. Le précipité par l'acide tartrique ($C^8H^4O^{10}, AzH^4O, HO$) calciné donne un charbon non alcalin. — Tous les sels ammoniacaux sont volatils par la chaleur; les uns se décomposent comme le sulfate et l'azotate, les autres se volatilisent sans décomposition, comme le chlorhydrate. — Il existe plusieurs bases organiques (la méthylamine, C^2H^2Az; l'éthylamine, C^4H^7Az, etc.) qui se rapprochent beaucoup de l'ammoniaque par toutes leurs propriétés.

2[e] GROUPE. — **Terres alcalines.**

Baryte, strontiane, chaux, magnésie.

Les métaux des terres alcalines (*baryum*, Ba; *strontium*, Sr; *calcium*, Ca; *magnesium*, Mg) décomposent l'eau, comme les alcalis, sans la participation d'un acide. Leurs oxydes, les terres alcalines (BaO, SrO, CaO), sont solubles dans l'eau, cependant moins solubles que les alcalis. Leur dissolution a une réaction alcaline. La magnésie (MgO) est insoluble dans l'eau, et son hydrate très-peu soluble. Toutes les terres alcalines forment, avec l'acide carbonique et l'acide phosphorique, des combinaisons insolubles dans l'eau; aussi se sert-on des sels solubles de ces deux acides pour précipiter ces oxydes de leurs dissolutions neutres. Leurs sulfates sont ou insolubles dans l'eau et les acides (baryte, strontiane), ou peu solubles (chaux), ou enfin très-solubles (magnésie). Comme les métaux des terres alcalines forment avec le soufre des combinaisons solu-

bles dans l'eau, et que leurs oxydes combinés aux acides ne se décomposent pas, par l'acide sulfhydrique, en sulfures et en eau, leurs sels ne sont pas précipités de leurs dissolutions par l'hydrogène sulfuré, et ne le sont, par le sulfhydrate d'ammoniaque, qu'en présence d'un acide, tel que l'acide phosphorique, qui forme avec l'oxyde un sel insoluble dans l'eau; le précipité n'est pas un sulfure, mais un phosphate alcalino-terreux.

1. **Baryte,** BaO. — Elle se trouve principalement dans la nature à l'état de spath pesant (BaO, SO^3) et de withérite (BaO, CO^2). L'ammoniaque ne précipite pas les sels de baryte solubles dans l'eau; les carbonates alcalins et le *carbonate d'ammoniaque* (ce dernier avec addition d'ammoniaque libre et par la chaleur) précipitent complétement la baryte à l'état de carbonate (BaO, CO^2). Tous les *sulfates solubles* et l'acide sulfurique libre précipitent la baryte à l'état de sulfate de toutes ses dissolutions. Le sulfate de baryte est insoluble dans les acides étendus et les liqueurs alcalines. Les sels de baryte sont également précipités par le *sulfate* et le *chromate de strontiane* (différence d'avec la strontiane et la chaux). Dans les dissolutions barytiques, même acides, l'*acide hydrofluosilicique* occasionne un précipité presque transparent, et qui ne devient bien visible que par le dépôt. C'est du fluosilicure de baryum ($3\,BaFl, 2\,SiFl^3$). — Le *phosphate de soude* précipite des dissolutions neutres, du phosphate de baryte ($2\,BaO, HO, PO^5$), très-soluble dans les acides chlorhydrique, azotique et acétique. — La plupart des sels de baryte communiquent à la flamme de l'alcool une coloration jaune verdâtre.

2. **Strontiane,** SrO. — Se trouve dans la nature à l'état de strontiane sulfatée (SrO, SO^3) et de strontiane carbonatée (SrO, CO^2). — Les sels de strontiane ont les mêmes réactions que ceux de baryte. Le sulfate de strontiane n'est pas aussi insoluble dans l'eau que celui de baryte, c'est pourquoi les dissolutions de strontiane un peu étendues ne sont pas précipitées instantanément par une dissolution de sulfate de chaux ou d'autres sulfates; le précipité ne se

forme qu'après un temps plus ou moins long. Avec l'acide hydro-fluosilicique, il ne se produit pas de précipité. Les sels solubles dans l'alcool (le chlorure et l'azotate) colorent sa flamme en rouge-carmin.

Pour reconnaître la strontiane à côté de la baryte, on les transforme en chlorures (en dissolvant leurs carbonates dans l'acide chlorhydrique et évaporant à siccité), que l'on fait digérer avec de l'alcool fort. On filtre, on allume l'alcool et on l'agite. — Ou bien on fait bouillir un mélange de sulfate de baryte et de sulfate de strontiane avec une dissolution concentrée de carbonate de soude; on filtre *bouillant*, on dissout les carbonates bien lessivés dans l'acide chlorhydrique ou azotique, puis on continue comme plus haut. On peut aussi précipiter la baryte de leur dissolution par l'acide hydro-fluosilicique, et rechercher la strontiane, avec l'acide sulfurique, dans la liqueur filtrée.

3. **Chaux**, CaO. — Elle est très-répandue dans les trois règnes, particulièrement à l'état de sulfate, de carbonate, de phosphate, de silicate de chaux, et à l'état de chlorure de calcium. — Les réactions des sels de chaux se rapprochent beaucoup de celles des sels de baryte et de strontiane. Des dissolutions très-étendues de chaux ne sont pas précipitées par l'*acide sulfurique* ou les *sulfates* (différence avec la baryte et la strontiane); les dissolutions concentrées donnent un précipité de sulfate de chaux ($CaO, SO^3, 2HO$), soluble dans beaucoup d'eau (500 parties), plus soluble dans les acides, insoluble dans l'alcool; aussi l'acide sulfurique précipite-t-il toute la chaux d'une dissolution alcoolisée. — L'*acide oxalique* et les *oxalates solubles* précipitent la chaux complétement à l'état d'oxalate de chaux ($CaO\,C^2O^3$, 2aq), même en dissolution très-étendue; ce sel est insoluble dans l'eau, l'acide acétique, et l'acide oxalique, très-soluble cependant dans les acides inorganiques; l'ammoniaque libre hâte sa formation. — Plusieurs sels de chaux (chlorure de calcium et azotate de chaux) sont solubles dans l'alcool; ils communiquent à sa flamme une coloration jaune-rouge.

Pour déceler la chaux mêlée à la baryte et à la strontiane, on précipite ces deux dernières par l'acide sulfurique étendu ou du

sulfate de potasse; on fait bouillir, on filtre, on neutralise la liqueur filtrée avec l'ammoniaque, et l'on ajoute un oxalate. Un précipité insoluble dans l'acide acétique démontre la présence de la chaux; mais ce précipité ne se forme souvent qu'au bout d'un certain temps, lorsqu'il n'y a que de très-petites quantités de cette base.

4. **Magnésie**, MgO. — La magnésie accompagne presque constamment la chaux. — Par ses réactions, elle tient le milieu entre les oxydes des terres alcalines et les oxydes terreux proprement dits. Les *carbonates alcalins* fixes forment avec ses sels un précipité gélatineux de carbonate basique de magnésie ($3MgO, 3CO^2 + MgO, HO$); la précipitation n'est complète qu'à l'ébullition; la *potasse* et la *soude caustiques*, les *eaux de baryte* et *de chaux*, précipitent de l'hydrate de magnésie (MgO, HO). Tous ces précipités se redissolvent par l'addition d'une suffisante quantité d'un sel ammoniacal, ou bien ils ne se forment pas, si ce sel se trouve déjà dans la liqueur.

Dans les dissolutions neutres de sels magnésiens, l'*ammoniaque* précipite la moitié de la magnésie à l'état d'hydrate; l'autre moitié reste en dissolution, pour constituer, avec le sel ammoniacal formé, un sel double, indécomposable par une plus grande quantité d'ammoniaque (*). Le chlorhydrate d'ammoniaque (ou tout autre sel ammoniacal) dissout l'hydrate de magnésie précipité, en mettant de l'ammoniaque en liberté et en formant le sel double (**). Si le sel magnésien renferme assez d'acide libre, il ne se formera pas de précipité par l'ammoniaque, parce que toute la magnésie se transforme en ce sel double. Les sels magnésiens se comportent avec le *carbonate d'ammoniaque*, et, — en présence de sels ammoniacaux, — avec les alcalis fixes et carbonatés, de la même manière qu'avec l'ammoniaque. A froid, les sels magnésiens ne sont pas précipités par le bicarbonate d'ammoniaque; ils ne le sont qu'en partie et lentement par le carbonate; la réaction est plus prompte

(*) $2(MgO, SO^3) + AzH^4O, HO = MgO, HO + (MgO, SO^3 + AzH^4O, SO^3)$.
(**) $MgO, HO + 2AzH^4Cl = (MgCl, AzH^4Cl) + AzH^4O, HO$.

à chaud. — Le *phosphate de soude* (2 NaO, HO, PO^5), sans addition d'ammoniaque, ne donne de précipité qu'avec les dissolutions magnésiennes concentrées (2 MgO, HO, PO^5, + 7aq); en présence de l'ammoniaque libre, toute la magnésie est précipitée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien cristallin (2 MgO, AzH^4O, PO^5 + 12 aq). Ce sel est un peu soluble dans l'eau pure, mais tout à fait insoluble dans l'ammoniaque faible, même en présence de sels ammoniacaux. Lorsqu'on recherche de petites quantités de magnésie, on expose la liqueur à une douce température; en frottant avec une baguette de verre contre les parois du vase, on favorise la séparation de la combinaison ammoniaco-magnésienne : elle est très-soluble dans les acides, même dans l'acide acétique. — L'acide oxalique ne précipite pas les sels de magnésie en présence des sels ammoniacaux. Si on chauffe un sel de magnésie sur un charbon, au moyen du chalumeau, qu'on humecte le sel calciné avec de l'azotate de protoxyde de cobalt, et qu'on calcine de nouveau fortement et d'une manière soutenue, le sel prend une coloration rouge pâle, mais qui n'est pas perceptible, s'il y a encore mélange d'autres oxydes.

Pour séparer la magnésie de la baryte, de la strontiane, et de la chaux, on traite le mélange par le carbonate d'ammoniaque et un autre sel ammoniacal ou l'ammoniaque libre; la magnésie reste en dissolution. En chauffant légèrement, la baryte, la strontiane, et la chaux, se précipitent; dans la liqueur filtrée, on reconnaît la présence de la magnésie, si, au bout d'un temps plus ou moins long, il s'y forme, après l'additiou de phosphate de soude, un précipité cristallin.

Pour rechercher la potasse, la soude et [la lithine], à côté de la magnésie et des autres terres alcalines, on se sert des méthodes suivantes : 1° On précipite, par le phosphate de soude, la liqueur bouillante, à laquelle on a préalablement ajouté de l'ammoniaque libre et quelques gouttes d'une dissolution de sel ammoniac : le précipité renferme les terres alcalines à l'état de phosphates; on ajoute à la liqueur filtrée de l'acétate de plomb, pour chasser l'excès d'acide phosphorique; enfin, pour éliminer l'excès de plomb, on ajoute de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque.

La liqueur, filtrée de nouveau, contient, outre les sels ammoniacaux, les alcalis, qui restent après l'évaporation et la calcination. 2° On évapore à siccité, et on calcine, pour chasser les sels ammoniacaux; on traite le résidu par l'eau; on ajoute à la dissolution de l'eau de baryte (le sulfure de baryum remplit le même but), tant qu'il se forme encore un précipité; on chauffe et on filtre. On précipite l'excès de baryte de la liqueur filtrée par du carbonate d'ammoniaque ou de l'acide sulfurique; on filtre de nouveau, on évapore la liqueur, et on calcine le résidu qui renferme les alcalis. Si la liqueur à analyser ne contient pas de sels ammoniacaux, on peut se dispenser de la première évaporation et calcination; car, dans ce cas, toute la magnésie est précipitée par l'eau de baryte.

L'ammoniaque ou le sulfhydrate d'ammoniaque ne précipitent pas les sels alcalino-terreux solubles dans l'eau (la magnésie ne l'est pas non plus par l'ammoniaque, en présence d'une suffisante quantité d'un sel ammoniacal). Il en est autrement des sels insolubles dans l'eau, mais solubles sans décomposition dans les acides (en tant que l'acide du sel reste dans la liqueur); ainsi avec leurs combinaisons avec les acides phosphorique, arsénique, fluorhydrique, oxalique, et plusieurs autres acides non volatils. Les combinaisons de la chaux avec presque tous les acides cités sont dans ce cas; pour la magnésie, cela n'a pour ainsi dire lieu qu'avec le phosphate ordinaire et l'arséniate. Si ces sels sont dissous dans un acide, ils sont de nouveau précipités lorsqu'on sature la liqueur avec l'ammoniaque ou (ce qui revient au même, hormis pour les arséniates) avec le sulfhydrate d'ammoniaque; ils se comportent avec les réactifs généraux à la manière des terres, ils sont insolubles dans la potasse. Le sel est-il un oxalate ou un autre sel à acide organique, il fera effervescence avec les acides après la calcination; dans ce cas, la base, redissoute dans l'acide chlorhydrique, n'est plus précipitée par l'ammoniaque, et peut être reconnue par la voie ordinaire. Si c'est l'acide phosphorique (ou l'acide arsénique) qui est combiné avec la terre alcaline, la calcination ne décomposera pas le précipité. Pour déterminer la nature de la base, on dissout dans l'acide chlorhydrique; on ajoute à la dissolution

(qui ne doit pas être trop acide) de l'acétate de soude, puis, goutte à goutte, du perchlorure de fer, jusqu'à ce que la liqueur devienne rouge. Si maintenant on fait bouillir et qu'on filtre, la liqueur incolore renfermera la terre alcaline à l'état de chlorure, tandis que tout l'acide phosphorique (ou arsénique) se trouve dans le précipité sous forme de persel de fer basique. — Ou bien on ajoute à la dissolution chlorhydrique de l'acétate de soude : dans une portion, on recherche la chaux avec l'oxalate d'ammoniaque ; dans une autre portion, la baryte avec une dissolution de sulfate de chaux, et enfin, après l'élimination de la baryte, de la strontiane, et de la chaux, la magnésie en saturant avec l'ammoniaque.

3e GROUPE. — **Oxydes terreux, et oxydes métalliques qui s'en rapprochent.**

Alumine, [glucine, oxydes de zirconium, de thorium, d'yttrium, d'erbium, de terbium, de cérium, de lanthane, de didyme, — oxydes de titane, de tantale, de niobium, du pelopium, de vanadium], et de chrome.

Les oxydes terreux sont, pour la plupart, pulvérulents, infusibles, blancs, jaunâtres ou brunâtres, devenant en général fort lumineux pendant la calcination, sans réaction alcaline, insolubles dans l'eau, et après la calcination très-difficilement solubles, même dans les acides ; ils ne sont réduits ni par l'hydrogène ni par le charbon ; leurs sels donnent avec l'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque et les alcalis, un précipité gélatineux. L'hydrogène sulfuré ne précipite leurs dissolutions ni acides ni neutres. Ils se distinguent particulièrement des terres alcalines en ce qu'ils sont précipités par l'ammoniaque et son sulfhydrate, même en présence de sels ammoniacaux.

1. **Alumine**, Al^2O^3. — L'alumine est très-répandue dans la nature. — Elle forme avec les acides des sels incolores, les uns in-

solubles dans l'eau, les autres solubles, et alors à réaction acide; par la calcination, ils perdent leur acide, s'il est volatil. Les combinaisons de l'alumine insolubles dans l'eau sont, pour la plupart, solubles dans l'acide chlorhydrique. Les combinaisons naturelles (les aluminates) qui ne sont pas attaquées par l'acide chlorhydrique sont désagrégées lorsqu'on les chauffe avec l'acide sulfurique concentré, ou avec le sulfate acide de potasse, ou avec le carbonate sodopotassique; l'alumine est ramenée à l'état soluble dans les acides.

Les dissolutions de l'alumine dans les acides sont précipitées par la *potasse* et la *soude caustiques* à l'état de sels basiques gélatineux, solubles dans un excès d'alcali. L'alumine est reprécipitée de sa dissolution alcaline par une suffisante quantité de sel ammoniac (ou, plus sûrement, par la neutralisation avec l'acide chlorhydrique et l'addition d'un excès d'ammoniaque); l'hydrogène sulfuré n'y produit pas de précipité. — L'*ammoniaque*, son *carbonate* et son *sulfhydrate*, forment avec les sels d'alumine des précipités d'hydrate d'alumine ($Al^2O^3, 3HO$), un peu soluble dans un grand excès d'ammoniaque, mais insoluble dans les deux autres réactifs. Les carbonates alcalins précipitent aussi de l'hydrate d'alumine, soluble également dans un grand excès du réactif. — Le *phosphate de soude* donne un précipité de phosphate d'alumine ($Al^2O^3, PO^5, 6HO$), soluble dans une lessive caustique et dans l'acide acétique. En ajoutant du silicate de potasse à une dissolution alcaline d'alumine ou de phosphate d'alumine, il se produit un précipité de silicate d'alumine, et l'acide phosphorique reste en dissolution. — Le *chlorure de baryum* ou l'*eau de baryte* enlève tout l'acide phosphorique à une dissolution alcaline de phosphate d'alumine; il se forme du phosphate de baryte, et l'alumine reste en dissolution, si on chauffe la liqueur avec un excès d'alcali. En ajoutant du sulfate de potasse aux dissolutions de sel d'alumine, il se sépare par le refroidissement des cristaux octaédriques d'alun ($KO, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24$ aq). — Lorsqu'on calcine un sel d'alumine devant le chalumeau, qu'on l'humecte avec une dissolution de cobalt, et qu'on calcine de nouveau fortement, le résidu prend une belle couleur bleue.

2. [**Glucine**, Gl^2O^3.] — Les réactions de la glucine ont beaucoup de ressemblance avec celles de l'alumine. Voici ce qui la distingue de cette dernière : elle est soluble dans les carbonates alcalins, elle ne forme pas d'alun de glucine avec le sulfate de potasse, et, par une longue ébullition, les alcalis la précipitent de ses dissolutions étendues à l'état d'oxyde. — Les carbonates précipitent des sels de glucine du carbonate de glucine, soluble dans un grand excès de réactif ; ce précipité se dissout beaucoup plus facilement dans une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque que dans les carbonates de soude ou de potasse ; l'oxyde est de nouveau précipité de cette dissolution par l'ébullition. Calcinée avec une dissolution de cobalt, la glucine donne un résidu gris. — Les combinaisons naturelles de la glucine (le beryl (Gl^2O^3, $2\,SiO^3$ + Al^2O^3, $2\,SiO^3$), l'euclase, la phénakite) sont amenées à l'état soluble par leur fusion avec le quadruple de leur poids de carbonate sodo-potassique.

3. [**Zircone**, Zr^2O^3.] — La zircone, à l'état d'hydrate, est facilement soluble dans les acides ; mais, après la calcination, l'acide sulfurique seul la dissout. L'ammoniaque, la potasse et la soude caustiques, la précipitent de ses dissolutions à l'état d'hydrate, insoluble dans un excès de réactif, mais soluble dans le carbonate d'ammoniaque. Le *sulfate de potasse* précipite du sulfate zircono-potassique blanc, presque insoluble dans l'eau et les acides. — Les combinaisons naturelles de la zircone (le zircon, Zr^2O^3, SiO^3) sont désagrégées par une fusion soutenue avec le carbonate de soude. Si on traite alors par l'eau, il se dissout du silicate de soude, et il reste une poudre cristalline, qui, dissoute dans l'acide chlorhydrique, donne avec l'ammoniaque un précipité d'hydrate de zircone.

4. [**Thorine**, ThO.] — Elle n'a encore été trouvée que dans le pyrochlore, le thorite et le monacite ; elle se comporte comme la zircone avec les réactifs. Son sel double, avec le sulfate de potasse, est soluble dans l'eau pure, insoluble dans le sulfate de potasse ; le thorite ($3\,ThO$, SiO^3 + $3\,HO$) est décomposé par l'acide chlorhydrique.

5. [**Yttria, erbine** et **terbine.**] — On ne les rencontre que dans quelques minerais rares, tels que la gadolinite, l'ortite, l'yttrotantalite. Ces oxydes sont insolubles dans la potasse, solubles dans le carbonate d'ammoniaque, et dans leurs réactions si semblables qu'on ne connaît pas encore de méthode pour les séparer.

6. [**Oxydes de cérium,** CeO, Ce^2O^3; **de lanthane,** LaO, et **de didyme,** DiO.] — On les rencontre avec le protoxyde de fer et la chaux, un peu de sulfures de molybdène et de bismuth, dans la cérite, que l'acide chlorhydrique ou l'eau régale ne désagrégent pas, mais qui l'est par la fusion avec le carbonate de soude. — Lorsqu'on chauffe le minerai, réduit en poudre fine, avec l'acide sulfurique, additionné de quelques gouttes d'acide azotique, qu'ensuite on traite par l'eau froide, les sulfates de ces oxydes entrent en dissolution, tandis qu'il reste de la silice indissoute. — Une dissolution de *sulfate de potasse* saturée à chaud précipite ces trois oxydes de leur dissolution pas trop étendue, à l'état de sulfates doubles. Ces sels, lavés avec une dissolution saturée de sulfate de potasse, se dissolvent dans l'eau bouillante acidulée avec l'acide chlorhydrique, et alors les oxydes sont précipités à chaud par un excès de potasse. L'*acide azotique* froid et très-étendu enlève au mélange brun de ces oxydes l'oxyde de lanthane, qui est blanc, après avoir été précipité par le carbonate d'ammoniaque et calciné. — Par un traitement de ces oxydes plusieurs fois répété avec une lessive concentrée de potasse et le chlore gazeux, le cérium passe à l'état d'oxyde intermédiaire, jaune, insoluble, et le lanthane et le didyme, à l'état de chlorures solubles. — Ces trois oxydes sont insolubles dans la potasse et l'ammoniaque, solubles dans le carbonate d'ammoniaque, et forment avec l'acide oxalique des sels peu solubles.

Par leurs réactions avec l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, les oxydes suivants se joignent au groupe des oxydes terreux.

7. [**Oxydes du titane.** — *Acide titanique,* TiO^2; *sesqui-oyxde de titane,* Ti^2O^3.] L'acide titanique est la combinaison la plus impor-

tante du titane; il se présente dans la nature sous trois aspects moléculaires différents, connus sous les noms de rutile, anatase, et broockite; combiné à la chaux dans le titanite (2 CaO, SiO^3 + CaO, 3 TiO^2); et à l'état de fer titané, Fe^2O^3, Ti^2O^3, et FeO, Ti^2O^3. Les cubes couleur de cuivre qui se forment dans les hauts fourneaux sont TiCy, 3 Ti^3Az. — L'acide titanique calciné, ou l'acide naturel, se dissout seulement dans l'acide fluorhydrique concentré. L'acide précipité, lavé à l'eau *froide*, est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et froid; cette dissolution est précipitée par l'ébullition lorsqu'elle est convenablement étendue et pas trop acide; le précipité se forme plus facilement et d'une manière plus complète par l'addition de sulfite de soude et par l'ébullition. L'acide titanique est précipité à l'état gélatineux par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, par les alcalis caustiques et leurs carbonates; la présence de l'acide tartrique empêche cette précipitation. — Dans les dissolutions pas trop acides d'acide titanique, l'*acide oxalique* produit un précipité blanc; le *ferrocyanure de potassium*, un précipité rouge-brun (vert, s'il contient du fer). Si une dissolution chlorhydrique d'acide titanique est mise en présence de zinc métallique (d'étain ou de fer), l'acide se réduit et passe à l'état de sesqui-oxyde, qui reste d'abord dissous dans l'acide avec une couleur bleue ou violette; mais, si l'action du zinc continue, l'oxyde se précipite sous forme de poudre violette. — Si on expose pendant quelque temps l'acide titanique pur à la flamme de réduction, il communique à la perle une couleur violette (si on ajoute un peu d'étain, la réaction est plus prompte); la coloration disparaît dans la flamme d'oxydation. L'acide titanique ferrifère donne dans la flamme intérieure une coloration écarlate. Fondu sur le charbon avec le carbonate de soude et le cyanure de potassium, il ne donne pas de grain métallique (différence avec l'oxyde d'étain). — L'acide titanique calciné devient jaune. — On fond l'acide titanique naturel (rutile), réduit en poudre extrêmement fine, avec quatre fois son poids de carbonate alcalin, et on traite par l'eau froide; il reste du titanate acide d'alcali cristallin et de l'oxyde de fer; on fait digérer le résidu avec l'acide chlorhydrique concentré

et bouillir la dissolution étendue avec du sulfite de soude : l'acide titanique est précipité. Ou bien on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque, et on verse de l'acide sulfureux sur le mélange de sulfure de fer et d'acide titanique; le sulfure de fer se dissout, et l'acide titanique reste à l'état de poudre blanche. — On peut encore traiter la masse fondue par l'acide fluorhydrique étendu, dans une capsule en platine; on purifie par cristallisation le fluorure titano-potassique, peu soluble, et on décompose le sel par l'ammoniaque à la chaleur de l'ébullition. — On peut également traiter le rutile par 6 parties de sulfate de potasse jusqu'à complète dissolution, et précipiter l'acide titanique par une ébullition prolongée et l'addition d'un peu de sulfite de soude. — On opère de même pour le fer titané. Le titanite est décomposé par une calcination modérée avec le sulfate acide d'ammoniaque.

8. [**Oxydes du tantale, du niobium, du pelopium.**] — On les trouve dans les tantalites, les yttro-tantalites et les columbites. On obtient ces oxydes, très-semblables entre eux, en faisant fondre jusqu'à dissolution complète, avec six fois leur poids de sulfate acide de potasse, les minéraux cités plus haut, réduits en poudre fine; la masse traitée par l'eau chaude laisse les acides indissous; en traitant ce résidu par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, on lui enlève de l'étain et du tungstène; par l'acide chlorhydrique, du fer. Le tantalite finlandais donne de cette manière de l'acide tantalique; le columbite de Bodenmais, des acides niobique et pélopique. Si on mélange ces deux derniers avec du charbon, et qu'on les calcine dans un courant de chlore gazeux, il se sublime d'abord du chlorure de niobium blanc et infusible, et ensuite du chlorure de pelopium jaune, fusible et plus volatil. Ces acides, à l'état d'hydrate, sont en partie solubles dans les alcalis caustiques; lorsqu'on les chauffe, ils deviennent insolubles. A l'état d'hydrates renfermant de l'acide sulfurique, ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique; en présence du zinc, la dissolution prend une couleur bleue, et devient brune s'il y a de l'acide niobique. — Dans la flamme extérieure du chalumeau, ils se dissolvent dans

le sel de phosphore, et donnent un verre incolore; dans la flamme intérieure, le verre reste incolore avec l'acide tantalique, devient brun avec l'acide pélopique, et bleu avec l'acide niobique. Si ces acides renferment du fer, les verres, avec les deux derniers, prennent une couleur rouge de sang.

9. **Oxydes du chrome.** — *Oxyde de chrome*, Cr^2O^3, et *acide chromique*, CrO^3 (*).

a. Le ***sesqui-oxyde de chrome*** est une base très-faible, comme le sesqui-oxyde de fer et l'alumine. Il existe deux modifications différentes de sesqui-oxyde de chrome, qui se distinguent par la couleur de leurs sels; l'une forme des sels violets, l'autre des sels verts. L'***ammoniaque*** en précipite un hydrate bleu ou vert grisâtre (Cr^2O^3, 9 HO), en partie soluble dans un excès d'ammoniaque, avec une couleur rougeâtre. La ***potasse*** ou la ***soude caustiques*** précipitent également de l'hydrate, qui se redissout facilement à froid dans un excès du réactif, avec une couleur verte; si on fait bouillir cette dissolution alcaline pendant quelque temps, l'oxyde se précipite de nouveau complétement (à l'état de Cr^2O^3, 8 HO), et la liqueur surnageante est incolore. Les ***carbonates alcalins*** et le ***sulfhydrate d'ammoniaque*** précipitent aussi de l'hydrate des dissolutions de sesqui-oxyde de chrome. — L'oxyde de chrome calciné est presque insoluble dans les acides; l'hydrate au contraire y est très-soluble, et donne des liqueurs vertes ou bleu-violettes, et rouges par réfraction. Par la fusion avec le sulfate acide de potasse, l'oxyde de chrome passe à l'état soluble; fondu avec les carbonates alcalins (surtout avec addition de nitre), il est transformé en acide chromique, qui se dissout alors dans l'eau avec une couleur jaune, combiné avec l'alcali. — On se sert de cette propriété pour chercher le chrome dans ses combinaisons naturelles [dans le fer chromé (FeO, Cr^2O^3) et dans les minerais de fer], et pour le séparer des oxydes qui ne peuvent pas être amenés à un degré d'oxydation

(*) Il ne sera pas traité ici des autres degrés d'oxydation du chrome, du protoxyde, CrO, des oxydes, Cr^3O^4 et CrO^2, et de l'acide perchromique, Cr^2O^7, parce qu'ils peuvent tous être très-facilement ramenés à l'état des deux oxydes cités.

supérieur par la fusion avec l'azotate de potasse (tels que l'alumine, le sesqui-oxyde de fer, la magnésie, etc.), et qui sont insolubles dans la liqueur alcaline. — Pour obtenir une complète désagrégation du fer chromé, on le réduit en poudre très-fine, on le mélange avec quatre fois son poids de sulfate acide de potasse, et on le maintient quelque temps en fusion ignée; on fond ensuite la masse refroidie avec le double de son volume d'un mélange à parties égales d'azotate et de carbonate de potasse. — Devant le chalumeau, l'oxyde de chrome et ses combinaisons communiquent aux perles du sel de phosphore et du borax, dans la flamme intérieure et extérieure, une belle couleur émeraude.

b. L'*acide chromique* est écarlate, cristallin, déliquescent; sa dissolution dans l'eau a une couleur jaune-orange; il forme avec les alcalis des sels neutres jaunes, et des sels acides oranges solubles; ces sels sont isomorphes avec les sulfates qui leur correspondent. Les chromates de strontiane, de chaux et de magnésie, sont aussi solubles; tous les autres chromates à oxydes métalliques sont insolubles ou peu solubles. Les *sels de baryte* donnent avec les chromates solubles un précipité jaune (BaO, CrO^3), les *sels de plomb*, un précipité jaune-citron (PbO, CrO^3), les *sels d'argent*, un précipité pourpre (AgO, CrO^3); les *sels de protoxyde de mercure*, un précipité rouge-brique ($4\,Hg^2O, 3\,CrO^3$). Tous ces précipités sont solubles dans l'acide azotique; le chromate de plomb l'est également dans la potasse, et le chromate de protoxyde de mercure laisse après la calcination du sesqui-oxyde de chrome. Tous les chromates, chauffés avec l'acide sulfurique concentré, se décomposent en oxygène qui se dégage et en sulfate de sesqui-oxyde de chrome; avec l'acide chlorhydrique concentré, en chlore et sesquichlorure de chrome vert; avec un mélange de sel marin et d'acide sulfurique, ils forment de l'acide chlorochromique (Cr^2O^2Cl), qui, en contact avec l'eau, se dédouble en acide chromique et en acide chlorhydrique (*). — L'acide chromique est ramené à l'état de

(*) $KO, 2\,CrO^3 + 4\,SO^3 = (KO, SO^3 + Cr^2O^3, 3\,SO^3) + 3\,O.$
$2\,CrO^3 + 6\,HCl = Cr^2Cl^3 + 6\,HO + 3\,Cl.$
$NaCl + KO, CrO^3 + 4\,SO^3 = (NaO, 2\,SO^3 + KO, 2\,SO^3) + CrO^2\,Cl.$
$CrO^2\,Cl + HO = CrO^3 + HCl.$

sesqui-oxyde par l'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux, par l'alcool et par le sucre (en présence d'un acide libre), par les acides oxalique et tartrique, par un métal qui, tel que le zinc, dégage de l'hydrogène; la réduction a également lieu lorsqu'on chauffe les chromates secs avec du sel ammoniac, du charbon ou du soufre. Dans ces différentes réactions : avec l'hydrogène sulfuré, il se dépose du soufre; avec l'acide sulfureux, il se forme de l'acide sulfurique; avec l'alcool, il se forme de l'aldéhyde et de l'acide acétique; avec l'acide oxalique, il se forme du gaz carbonique. S'il y a de l'acide libre dans la liqueur, tout l'oxyde de chrome reste en dissolution avec une couleur verte; si, dans la réaction avec l'hydrogène sulfuré, la liqueur n'est pas acide, il se forme un précipité gris verdâtre, composé d'un mélange d'oxyde et de soufre. — Cette réaction peut déjà indiquer la présence de l'acide chromique, lorsque, dans une analyse, on recherche les oxydes métalliques avec l'hydrogène sulfuré. — Le mieux est de décomposer les chromates insolubles, tels que le chromate de plomb, avec un mélange d'acide chlorhydrique fumant et d'alcool. Les chromates donnent avec le chalumeau les mêmes réactions que l'oxyde.

10. [**Oxydes du vanadium.** — *Protoxyde de vanadium*, VO; *oxyde de vanadium*, VO^2, et *acide vanadique*, VO^3.]

On les rencoutre en petites quantités dans quelques minerais de fer et de cuivre, dans les scories des hauts-fourneaux, dans l'uranpecherz et le plomb vanadaté de Zimapan. Les combinaisons du vanadium, par leurs propriétés, se rapprochent beaucoup de celles de chrome, de tungstène et de molybdène. — Les sels d'oxyde de vanadium sont bruns, verts ou, en dissolution, bleus; les alcalis fixes et carbonatés précipitent de l'hydrate verdâtre, soluble dans un excès de réactif avec une couleur brune, insoluble dans l'ammoniaque. L'acide vanadique est une poudre d'un jaune-brun, à peine soluble dans l'eau, mais soluble dans les acides minéraux; l'hydrogène sulfuré ne précipite ni l'acide ni l'oxyde de leurs sels; mais, ainsi que l'acide sulfureux, le sucre, l'acide oxalique et l'alcool, il réduit l'acide en oxyde, qui reste dissous avec la couleur bleue; l'oxyde et l'acide sont précipités à l'état de sulfures

par le sulfhydrate d'ammoniaque, dont un excès les redissout, et la liqueur devient brune. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité jaune qui devient vert au contact de l'air. Le vanadate d'ammoniaque est insoluble dans une dissolution saturée de sel ammoniac. Ce sel, par la chaleur et au contact de l'air, laisse un résidu d'acide vanadique rouge-noir, qui fond à une plus haute température. Les oxydes de vanadium se dissolvent dans le borax et le sel de phosphore avec une couleur jaune dans la flamme extérieure, brune dans la flamme intérieure, et qui devient vert de chrome par le refroidissement; exposés de nouveau à la flamme d'oxydation, la couleur redevient jaune ou disparaît presque complétement. Pour la recherche du vanadium (dans les minerais de fer), on fond pendant une heure le minerai, réduit en poudre fine, avec un tiers d'azotate de potasse, à la chaleur rouge; après refroidissement, on fait bouillir la masse avec peu d'eau, et on ajoute de l'acide azotique à la liqueur filtrée jaune (vanadate, chromate, phosphate, azotite, silicate de potasse et alumine), mais de manière qu'elle reste cependant un peu alcaline; on sépare la silice et l'alumine par la filtration, et on précipite la liqueur par un excès de chlorure de barium. On fait bouillir avec l'acide sulfurique étendu le précipité lavé et encore humide (vanadate, chromate ,phosphate de baryte); on concentre la liqueur filtrée rouge jaunâtre, après l'avoir saturée avec l'ammoniaque, et on y place un morceau de chlorhydrate d'ammoniaque; il se sépare alors peu à peu une poudre cristalline, blanche ou jaune, de vanadate d'ammoniaque. On peut encore réduire la liqueur jaune primitive avec l'acide sulfureux, on neutralise avec l'ammoniaque, et on fait digérer les oxydes précipités avec le sulfhydrate d'ammoniaque; le vanadium se dissoudra à l'état de sulfure, et on pourra le reprécipiter avec l'acide sulfurique étendu. En le fondant avec le nitre, on le transforme en vanadate de potasse.

4ᵉ GROUPE. — **Métaux que l'hydrogène sulfuré ne précipite pas de leur dissolution acidulée par l'acide chlorhydrique, mais qu'il précipite, de même que le sulfhydrate d'ammoniaque, de leur dissolution neutre à l'état de sulfures.**

Protoxydes de nickel, de cobalt, de manganèse; oxyde de zinc, protoxyde et sesqui-oxyde de fer, et oxyde d'uranium.

Nous venons de voir que les oxydes du groupe précédent n'échangent pas, dans les dissolutions neutres de leurs sels, leur oxyxène contre le soufre de l'hydrogène sulfuré; mais, comme ils ne sont pas solubles dans l'eau ou les sels ammoniacaux, ils sont précipités à l'état d'oxyde sous l'influence de l'ammoniaque du sulfhydrate d'ammoniaque, et il se dégage de l'hydrogène sulfuré (*) (les oxydes du vanadium seuls font exception). Les oxydes du 4ᵉ groupe, c'est-à-dire les oxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, de zinc, de fer, d'uranium, sont décomposés par l'hydrogène sulfuré, dans les dissolutions *neutres* de leurs sels, en eau et en sulfure insoluble dans l'eau, et qui se précipite avec sa couleur caractéristique. Comme dans cette réaction une certaine quantité d'acide est mise en liberté, l'oxyde n'est pas complétement précipité (si l'acide est un acide minéral); mais, par le sulfhydrate d'ammoniaque, l'oxyde est précipité en entier, parce qu'ici l'ammoniaque sature l'acide qui devient libre (**). Les métaux des oxydes de ce groupe décomposent l'eau en présence d'un acide; leurs sulfures, dans les mêmes conditions, dégagent de l'hydrogène sulfuré; les sulfures de nickel et de cobalt sont difficilement décomposés par l'acide chlorhydrique étendu et l'acide acétique; le sulfure de zinc est insoluble dans ce dernier acide. L'hydrogène sulfuré ne précipite aucun des métaux de ce groupe d'une dissolution *suffisamment* acidulée avec un acide minéral. Les oxydes

---

(*) Ex. : $Al^2O^3, 3\,ClH + 3\,AzH^4S = Al^2O^3 + 3\,AzH^4Cl + 3\,SH$.

(**) Ex. : $MnO, SO^3 + AzH^4S = MnS + AzH^4O, SO^3$.

qui renferment 1 équivalent de métal pour 1 équivalent d'oxygène (ainsi NiO, CoO, MnO, ZnO et FeO) se comportent dans leurs dissolutions salines avec l'ammoniaque et le sel ammoniac comme la magnésie (MgO); ils forment avec les sels ammoniacaux des combinaisons doubles que l'ammoniaque ne décompose pas, et par conséquent l'oxyde métallique n'est pas précipité dans ce cas par l'ammoniaque. Mais les oxydes de ce groupe qui renferment 2 équivalents de métal et 3 d'oxygène (ainsi Mn^2O^3, Fe^2O^3, Ur^2O^3) se comportent dans ces conditions comme leurs isomorphes, l'alumine (Al^2O^3) et l'oxyde de chrome (Cr^2O^3); l'ammoniaque les précipite même en présence du sel ammoniac. La présence de l'acide tartrique et de beaucoup d'autres composés organiques non volatils empêche ces oxydes d'être précipités par les alcalis et leurs carbonates, mais non pas par le sulfhydrate d'ammoniaque. Les oxydes de la formule MO ne sont précipités de leurs dissolutions salines neutres ni par une digestion à froid avec le carbonate de baryte ou de chaux, ni par la chaleur, lorsque la dissolution est additionnée d'acétate de soude. Les oxydes de la formule M^2O^3 sont précipités dans ces conditions.

1. **Protoxyde de nickel**, NiO. — On rencontre le nickel à l'état de nickel arséniuré (Ni^2As et NiAs), de nickel sulfuré (NiS), de nickel sulfo-arséniuré (NiS^2, $NiAs^2$), de nickel arséniaté (3 NiO, $AsO^5 + 5$ aq), en petites quantités dans les météorites, dans l'olivine, dans les minerais de manganèse, le plus souvent accompagné de cobalt. Le nickelspeiss contient, outre le nickel, le plus souvent, du cuivre, du cobalt, du manganèse, du bismuth, de l'antimoine, de l'arsenic et du soufre. — Les sels de protoxyde de nickel hydratés sont verts; anhydres, ils sont jaunes; leurs dissolutions rougissent le tournesol. Les sels de nickel neutres ne sont précipités qu'*en partie* par l'hydrogène sulfuré, ils ne le sont *pas du tout* lorsqu'ils sont acidulés avec l'acide chlorhydrique; mais l'acétate ou un autre sel de nickel additionné d'acétate de soude l'est *complétement*, si l'on chauffe la liqueur et si elle ne renferme pas trop d'acide acétique libre. Le sulfure noir de nickel (NiS) qui se précipite est très-soluble dans l'acide chlorhydrique étendu

et dans l'acide acétique; l'acide azotique et l'eau régale le dissolvent facilement. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipite également du sulfure de nickel, dont une faible partie seulement se redissout dans un excès de réactif en colorant la liqueur en brun (aussi la couleur brune d'une liqueur surnageant un précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque indique le nickel). — La *potasse* précipite de l'hydrate de protoxyde vert-pomme (NiO, HO), insoluble dans un excès, soluble dans les sels ammoniacaux. Les sels de nickel acides ou additionnés de sel ammoniac ne sont pas précipités par l'*ammoniaque;* les sels neutres ne le sont qu'en partie, et le précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque; la potasse précipite peu à peu de cette dissolution ammoniacale de l'hydrate de protoxyde de nickel. Les *carbonates alcalins* précipitent du carbonate basique; le précipité par le carbonate d'ammoniaque se redissout dans un excès. Le *phosphate* et l'*arséniate de soude* précipitent du phosphate et de l'arséniate de nickel d'un blanc verdâtre. L'*acide oxalique* précipite peu à peu tout le nickel à l'état d'oxalate; ce sel se dépose plus vite de sa dissolution ammoniacale exposée dans un vase ouvert, que l'oxalate de cobalt. (Moyen de séparer incomplétement le nickel du cobalt.) L'acétate de nickel, ou tout autre sel de nickel additionné d'acétate de soude, donne avec l'*acide cyanhydrique* un précipité de cyanure de nickel (NiCy); le *cyanure de potassium* occasionne le même précipité, soluble dans un excès du réactif. La dissolution renferme du cyanure de nickel et de potassium (NiCy, KCy); les acides sulfurique et chlorhydrique étendus en séparent du cyanure de nickel (NiCy) avec dégagement d'acide cyanhydrique; un excès d'acide ne transforme ce cyanure en un sel de nickel soluble qu'à la chaleur de l'ébullition. Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité vert pâle, le *ferricyanure de potassium* un précipité jaune verdâtre.

Le *sesqui-oxyde de nickel* (Ni^2O^3) se forme lorsqu'on traite par le chlore de l'hydrate de protoxyde délayé dans l'eau ou une dissolution de sel de nickel mêlée avec du carbonate de baryte, ou du cyanure de nickel en présence d'un alcali libre. Un excès d'acide chlorhydrique étendu empêche la formation du sesqui-oxyde,

en ce sens qu'il se décompose avec lui en chlore et chlorure de nickel (NiCl). Là-dessus repose une méthode de séparation du nickel et du cobalt.

Les protosels de nickel sont facilement réduits en une poudre métallique, magnétique, grise, lorsqu'on les calcine avec le carbonate de soude sur un charbon. Avec le borax, ils donnent un verre hyacinthe, devenant jaune pâle par le refroidissement, jaune-brun en plus grande masse ; ce verre, dans la flamme intérieure, devient gris et opaque par le métal réduit ; l'addition de nitre ou d'un autre sel de potasse change dans la flamme extérieure la couleur en bleu ou pourpre foncé. Avec le sel de phosphore, il se produit dans les deux flammes un verre jaune foncé qui devient presque incolore par le refroidissement. Pour l'analyse ou l'obtention du métal, on fond les combinaisons naturelles ou commerciales de nickel (kupfernickel, nickel arséniuré, speiss) avec 6 fois leur poids d'un mélange à parties égales de nitre et de carbonate de soude, ou avec 3 fois leur poids de soufre et de carbonate alcalin ; on traite par l'eau l'arséniate ou le sulfo-arséniure de potassium formé, et on dissout dans l'acide chlorhydrique les oxydes restants, ou les sulfures, en ajoutant peu à peu de l'acide azotique. Si on neutralise avec précaution et presque complétement la dissolution avec le carbonate de soude, qu'on ajoute vers la fin un peu d'acétate de soude, et qu'on chauffe à l'ébullition, on précipite tout l'oxyde de fer. De la liqueur filtrée, acidulée avec l'acide chlorhydrique, on sépare par l'hydrogène sulfuré les métaux précipitables par lui (cuivre et bismuth), on filtre, on chauffe pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, et on précipite le nickel et le cobalt par le carbonate de soude ; on sépare d'après la méthode indiquée à l'article *Cobalt* ; ou bien on dissout la combinaison de nickel dans l'acide chlorhydrique concentré, en ajoutant peu à peu de l'acide azotique ; on chauffe à l'ébullition, on neutralise presque avec le carbonate de soude avec addition d'acétate de soude et (si le précipité n'est pas rouge-brun) de chlorure de fer ; on fait bouillir quelque temps, et on sépare par le filtre l'arséniate basique de fer ; la liqueur filtrée, exempte d'arsenic et de fer, est traitée comme il est dit plus haut. Pour

obtenir du nickel pur, on fera bien de précipiter la dissolution de cobalt et de nickel avec l'oxalate acide de potasse, et d'abandonner à l'évaporation spontanée la dissolation ammoniacale du précipité lavé; tout le nickel se séparera à l'état d'oxalate, le cobalt restera en dissolution avec une coloration rose. L'oxalate de nickel fournit, par la calcination à l'abri de l'air, du métal pur.

2. **Protoxyde de cobalt**, CoO. — On trouve le cobalt à l'état de cobalt arséniuré (CoAs), de cobalt sulfo-arséniuré (CoS^2, CoAs), de cobalt sulfuré ($Co^2 S^3$), de cobalt arséniaté (3 CoO, AsO^5, 9 HO), en petites quantités dans les pierres météoriques, dans les minerais de manganèse, et accompagnant presque toujours le nickel et le fer. — Le protoxyde de cobalt est une poudre vert-olive, rose à l'état d'hydrate. Ses sels sont généralement bleus à l'état anhydre, ainsi qu'en dissolution concentrée et acide; les dissolutions étendues sont rouge-cramoisi. Ils se comportent avec l'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* comme les protosels de nickel; toutefois le précipité de sulfure de cobalt (CoS) est tout à fait insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque; une fois le précipité formé, il est difficilement soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, ainsi que dans l'acide acétique. La dissolution d'un sel de cobalt, additionnée d'acétate de soude, est plus facilement précipitée par l'hydrogène sulfuré, à une température élevée, qu'une dissolution d'un sel de nickel (là-dessus est basée la séparation du cobalt et du nickel du manganèse). L'*ammoniaque* n'occasionne dans les sels de cobalt, acides ou mélangés de sels ammoniacaux, qu'une coloration rouge, passant bientôt au brun. A l'abri de l'air, la potasse ne précipite pas d'hydrate d'oxyde de cobalt de cette dissolution. La *potasse caustique* précipite tout le cobalt à l'état de sel basique bleu, qui, à l'abri de l'air (plus rapidement par la chaleur), passe à l'état d'hydrate rose, et, au contact de l'air, à l'état d'hydrate d'oxyde intermédiaire vert-olive. Les *carbonates alcalins* donnent un précipité de carbonate basique de cobalt couleur fleur de pêcher, qui se dissout facilement, avec la même couleur, dans un excès de carbonate d'ammoniaque, mais peu dans les carbonates de soude

et de potasse. Les ***phosphates*** et ***arséniates alcalins*** produisent également un précipité couleur fleur de pêcher, très-soluble dans les acides; l'***acide oxalique*** précipite peu à peu de l'oxalate de cobalt rose pâle, soluble dans l'ammoniaque; le ***ferrocyanure de potassium*** donne un précipité vert; le ***ferricyanure***, un précipité rouge-brun; le ***cyanure de potassium*** précipite du cyanure de cobalt (CoCy, 3HO), soluble dans un excès de cyanure de potassium, ainsi que dans l'ammoniaque et le sel ammoniac, mais insoluble dans l'eau et les acides étendus. Si la dissolution renferme de l'acide libre, de manière que par l'addition du cyanure il y ait de l'acide cyanhydrique mis en liberté, et que l'on chauffe quelque temps, avec l'excès de cyanure de potassium, la dissolution du précipité du cyanure de cobalt primitivement formé, les acides sulfurique et chlorhydrique étendus ne produiront plus de précipité, parce que tout le cobalt s'est transformé en cobalticyanure de potassium ($Co^2Cy^6, 3K$), qui n'est pas décomposé par les acides étendus ($2CoCy + 3KCy + HCy = (Co^2Cy^6, 3K) + H$). Si la dissolution du sel de cobalt renfermait de l'oxyde de nickel, il se formera toujours un précipité verdâtre, lorsqu'on ajoutera de l'acide chlorhydrique à la dissolution de la combinaison cyanurée dans le cyanure de potassium. Tout le nickel est précipité, mais tout le cobalt ne le sera que si, pour 2 équivalents de cobalt, il y a au moins 3 équivalents de nickel; dans ce cas, le précipité se compose seulement de cobalticyanure de nickel ($Co^2Cy^6, 3Ni$). Si la proportion du nickel est plus forte, le précipité sera mélangé de cyanure de nickel (NiCy), que l'acide chlorhydrique décompose par une ébullition prolongée en acide cyanhydrique et chlorure de nickel soluble (NiCl). Si, au contraire, le cobalt est en excès, le précipité ne sera que du cobalticyanure de nickel, et il y aura encore du cobalticyanure de potassium en dissolution. Le précipité de cobalticyanure de nickel (après la décomposition de tout le cyanure de potassium et de tout le cyanure de nickel par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique) est décomposé par la potasse caustique en oxyde de nickel, qui se précipite, et en cobalticyanure de potassium. Ainsi, pour séparer le nickel du cobalt, on agira de la manière suivante : La dissolution, qui ne doit renfermer que ces

deux métaux (par conséquent exempte de fer et de manganèse), est légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, additionnée de cyanure de potassium, et chauffée à l'ébullition; s'il se forme alors un précipité par l'addition d'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, la présence du nickel est démontrée.

Une dissolution renfermant le cobalt à l'état de cobalticyanure de potassium reste claire lorsqu'on y ajoute un alcali, et qu'on la sursature *à froid* avec du chlore; si elle renferme des traces de nickel, elle prend une coloration noire. — Pour la séparation complète (quantitative) des deux métaux, on précipite à chaud leur dissolution dans les acides par un léger excès de soude caustique; on redissout, au moyen de la chaleur, les hydrates d'oxydes lavés et encore humides, dans du cyanure de potassium (exempt d'acide cyanhydrique libre) ou dans l'acide cyanhydrique et la potasse caustique, on chasse l'excès d'acide cyanhydrique, et on mêle à la dissolution encore chaude du bi-oxyde de mercure porphyrisé. Tout le nickel est précipité (par la décomposition du cyanure double de nickel et de potassium) partie à l'état d'oxyde, partie à l'état de cyanure; après la calcination du précipité lavé, il reste du protoxyde de nickel. On précipite le cobalt resté en dissolution, après neutralisation par l'acide azotique, par le proto-azotate de mercure aussi neutre que possible, et on réduit le précipité lavé et calciné dans un courant d'hydrogène. Ou bien, pour séparer le nickel du cobalt, on sursarture à froid avec du chlore la dissolution alcaline des deux combinaisons cyanurées, et on rend la liqueur fortement alcaline par l'addition d'un alcali caustique; tout le nickel est précipité à l'état de peroxyde noir, tandis que le cobalt reste en dissolution. En faisant passer longtemps un courant de chlore dans une dissolution étendue de protochlorure de cobalt fortement acidulée avec l'acide chlorhydrique, on le transforme totalement en sesquichlorure (CO^2Cl^3); le carbonate de baryte en précipite à froid tout le cobalt à l'état de peroxyde. Comme le protochlorure de nickel n'est pas transformé dans ces circonstances, cette manière d'être permet également de séparer complétement ces deux métaux. — Pour séparer l'arsenic et le fer des combinaisons naturelles du cobalt, on se sert de la

méthode indiquée p. 24 pour le nickel. — Devant le chalumeau, toutes les combinaisons du cobalt donnent avec le borax et le sel de phosphore dans les deux flammes un verre qui varie du bleu tendre au bleu-noir, et la présence de la plupart des autres métaux n'empêche en rien cette coloration. Avec le carbonate de soude, les sels de cobalt se comportent comme ceux de nickel. On se sert de la manière d'être du cobalt devant le chalumeau, et de l'insolubilité de son sulfate dans l'acide chlorhydrique étendu ou l'acide acétique, pour le reconnaître d'une manière sûre et qualitativement. On peut trouver les moindres traces de cobalt dans les minerais de fer, de magnésie et autres, en traitant d'abord leur dissolution chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré (pour l'élimination des métaux précipitables par lui), en ajoutant ensuite de la potasse, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré, en arrosant les sulfures sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique, en lavant et en recherchant dans les sulfures noirs de nickel ou de cobalt indissous, le cobalt au moyen du chalumeau, le nickel, d'après la méthode indiquée plus haut, dans la dissolution du sulfure au moyen du cyanure de potassium. S'il y a un grand excès d'oxyde de fer, il sera avantageux de l'éliminer en faisant bouillir la dissolution presque neutralisée par le carbonate de soude et additionnée d'un peu d'acétate de soude.

3. **Oyydes du manganèse.** — *Protoxyde de manganèse*, MnO; *sesqui-oxyde de manganèse*, Mn^2O^3; *bi-oxyde de manganèse*, MnO^2; *acide manganique*, MnO^3; *acide permanganique*, Mn^2O^7. — On trouve le manganèse à l'état de diallogite (MnO, CO^2), de manganèse silicaté, de braunite (Mn^2O^3), de manganite (Mn^2O^3, HO), de pyrolusite (MnO^2), d'hausmannite (Mn^3O^4), etc.; il accompagne presque toujours le fer.

a. *Protoxyde de manganèse*, MnO. — Les protosels sont rose pâle ou incolores, presque tous solubles dans l'eau, tous solubles dans l'acide chlorhydrique. Tous les oxydes plus oxygénés passent, en chauffant avec l'acide chlorhydrique, à l'état de protochlorure ($MnCl$), avec dégagement de chlore; par conséquent une combinaison manganique, traitée par un excès d'acide chlorhydrique,

donne toujours les réactions des protosels. Ceux-ci ne se transforment ni à l'air ni par l'ébullition de leur dissolution avec l'acide azotique en sels d'oxydes. L'*hydrogène sulfuré* ne les précipite pas, pas même l'acétate; le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité couleur de chair, de sulfure de manganèse (MnS), qui se dissout facilement dans l'acide acétique, et devient brun-noir au contact de l'air (en absorbant de l'oxygène). Avec de petites quantités de manganèse, et lorsque le réactif est coloré en jaune par du sulfhydrate quintisulfuré, souvent le précipité ne se forme que peu à peu, et se dépose avec une couleur d'abord jaunâtre, mais qui devient couleur de chair. La *potasse* et la *soude caustiques* donnent un précipité blanc d'hydrate de protoxyde, insoluble dans un excès; ce précipité devient rapidement brun au contact de l'air, et n'est alors plus complétement soluble dans le sel ammoniac. L'*ammoniaque* ne forme d'abord pas de précipité dans les dissolutions acides ou qui contiennent des sels ammoniacaux; mais à l'air la dissolution se trouble et dépose tout le métal (si l'ammoniaque est en quantité suffisante) à l'état d'hydrate d'oxyde brun. Les *carbonates, phosphates, arséniates* et *oxalates alcalins*, donnent des précipités blancs. — Le *cyanure jaune* précipite les protosels en blanc, le *cyanure rouge* en jaune-brun. Lorsqu'on chauffe du minium avec de l'acide azotique en excès et qu'on y ajoute une trace de manganèse (ou la liqueur à essayer), le liquide prend la coloration rouge-pourpre intense, caractéristique de l'acide permanganique, coloration qui devient très-visible après que l'excès d'oxyde de plomb s'est déposé (réaction très-sensible pour le manganèse).

b. *Sesqui-oxyde de manganèse*, Mn^2O^3.—Les sels de cet oxyde sont fortement colorés en rouge violet; ils sont transformés en protosels et perdent leur couleur lorsqu'on les met en contact avec les agents désoxydants (acide chlorhydrique, acide sulfureux, acide azoteux, matières organiques, etc.), ainsi qu'en les chauffant seuls. Lorsqu'on calcine fortement au contact de l'air un oxyde de manganèse ou un sel de manganèse décomposable par la chaleur, il reste l'oxyde, $Mn^3O^4 = MnO, Mn^2O^3$; calciné avec un oxyde métallique de la formule MO, il reste l'oxyde Mn^2O^3.

c. ***Bi-oxyde de manganèse***, MnO^2. — C'est la combinaison naturelle la plus importante. Anhydre, il donne une poudre gris-noir; hydraté, il est brun. Il dégage de l'oxygène, calciné seul ou chauffé, avec l'acide sulfurique ; du chlore, avec l'acide chlorhydrique ; de l'acide carbonique, avec l'acide oxalique (*). Lorsqu'on mêle un hypochlorite avec un protosel de manganèse, il se précipite de l'hydrate d'oxyde brun (MnO^2, HO). Sa dissolution dans l'acide chlorhydrique se comporte, après l'avoir chauffée, comme un protosel.

d. *Acide manganique*, MnO^3. — On ne le connaît qu'en combinaison avec les alcalis, et forme avec eux des sels d'une couleur verte. Il se forme lorsqu'on fond un composé manganique quelconque avec un excès d'alcali caustique ou carbonaté ; sa formation est favorisée par l'addition de nitrate de potasse. Sa dissolution verte devient rouge à l'air ou par l'acide azotique ; il se dépose du bi-oxyde de manganèse, et il se forme de l'acide permanganique, et la liqueur possède alors les propriétés de celui-ci ($3\,(KO, MnO^3) = KO, Mn^2O^7 + MnO^2 + 2\,KO$). C'est sur la formation du manganate alcalin vert que repose une des méthodes les plus sensibles pour la recherche du manganèse. Ainsi on fait fondre la substance à essayer sur la lame de platine avec un *excès* de carbonate de soude et quelque peu de salpêtre ; si la masse fondue a une couleur verdâtre, il y a du manganèse. Pour déceler de petites quantités de manganèse dans un minerai riche en fer, on élimine d'abord ce dernier. Pour cela, on fait bouillir la dissolution des oxydes, presque neutralisée avec le carbonate de soude et additionnée d'acétate de soude ; on sursature avec l'ammoniaque, on ajoute quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, et on essaye le précipité qui se forme, en le fondant sur la lame de platine avec du carbonate de soude et du salpêtre. Si la masse fondue est brune, on a pris trop peu de salpêtre ou trop de la substance à essayer.

e. *Acide permanganique*, Mn^2O^7 (pour sa formation, voyez *Acide manganique*). — Les sels se dissolvent dans l'eau avec une coloration pourpre intense, qui sont immédiatement décolorés par les

(*) $3\,MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$. — $MnO^2 + SO^3, HO = MnO, SO^3, HO + O$. — $MnO^2 + 2\,HCl = MnCl, 2\,HO + Cl$. — $MnO^2 + 2\,C^2O^3 = MnO, C^2O^3 + C^2O^4$.

matières organiques et tous les agents de réduction (acides chlorhydrique, sulfureux, arsénieux, azoteux, sulfhydrique, protosels de fer, etc.). Sur sa formation, est fondée la méthode si sensible, indiquée plus haut (page 29), pour reconnaître le manganèse avec l'acide azotique et le minium. — On a fondé une méthode de détermination quantitative du fer sur la propriété que possède l'acide permanganique d'être décoloré par une dissolution étendue et titrée d'un protosel de fer.

Tous les composés manganiques donnent avec le *borax* et le *sel de phosphore* des perles rouge-améthyste dans la flamme extérieure; avec le carbonate de soude, ils donnent des perles bleu verdâtre dans la flamme d'oxydation.

On sépare facilement le manganèse du *cobalt* et du *nickel* au moyen de l'hydrogène sulfuré. On chauffe la dissolution pas trop acide et additionnée d'acétate de soude, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; le nickel et le cobalt sont précipités, le manganèse reste en dissolution. Ou bien on transforme les oxydes en sulfures en les chauffant dans un courant d'hydrogène sulfuré; on traite les sulfures par l'acide chlorhydrique froid et étendu; le manganèse seul se dissout.

4. **Oxydes du fer.** — *Protoxyde de fer,* FeO; *sesqui-oxyde,* Fe^2O^3; *acide ferrique,* FeO^3. — Le fer est très-répandu dans les trois règnes de la nature; rarement à l'état natif, le plus souvent uni à l'oxygène, au soufre ou à l'arsenic, ou bien à l'état de proto ou sesquisels unis à différents acides.

a. *Protoxyde de fer,* FeO. — Les protosels de fer se forment par la dissolution du fer dans un acide étendu; à l'état hydraté, ils sont bleu verdâtre; à l'état anhydre, ils sont blancs. Ils s'oxydent peu à peu à l'air, en formant un sesquisel basique jaune, qui se dépose d'une dissolution neutre. A la chaleur rouge, ils perdent leur acide, et il reste du sesqui-oxyde rouge-brun. L'acide azotique transforme leurs dissolutions, par la chaleur, en sesquisels; le chlore, l'acide hypochloreux ou le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, les suroxydent facilement, sans élévation de température. Avec l'acide azotique, il se forme d'abord une coloration

d'un brun foncé, occasionnée par du deutoxyde d'azote, qui reste dissous dans le reste du protosel ; en y ajoutant une plus grande quantité d'acide azotique, cette combinaison est détruite ; il se dégage du deutoxyde d'azote, et la liqueur prend la couleur des sesquisels de fer (*). L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les protosels acidulés, en partie seulement l'acétate ; le *sulfhydrate d'ammoniaque* les précipite complétement à l'état de sulfure de fer (FeS), qui n'est très-peu soluble dans un excès qu'en présence d'une grande quantité de carbonate de soude. A l'air, le sulfure s'oxyde très-vite, pour passer à l'état de sesquisel basique rouge-brun ; on peut facilement laver le sulfure, sans décomposition, avec de l'eau privée d'air et additionnée de quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque ; il est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique ; il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et il se forme du protochlorure de fer (FeCl). — Les *alcalis caustiques*, dans les dissolutions de protosels privés d'oxydes, précipitent de l'hydrate de protoxyde de fer blanc, qui devient rapidement vert sale, et enfin rouge-brun ; les *carbonates* et *phosphates alcalins* produisent la même réaction. Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc, et bleuâtre s'il y a un peu d'oxyde (2 Cfy, Fe^3K) ; ce précipité se transforme rapidement au contact de l'air ou avec les agents oxydants en bleu de Prusse (3 Cfy, 4 Fe). Si on ajoute de la potasse, le précipité frais laisse de l'hydrate de protoxyde de fer ; celui qui est devenu bleu, de l'hydrate de sesqui-oxyde. Le *ferricyanure de potassium* donne de suite, avec les protosels, un beau précipité bleu (2 Cfy, 3 Fe). Ces précipités sont insolubles dans l'acide chlorhydrique ; dans les dissolutions alcalines, ils ne se forment pas, parce qu'elles les décomposent. La *teinture de noix de galle* ne donne pas de précipité avec les protosels purs. Ils réduisent le métal du *chlorure d'or* et de l'*azotate d'argent*.

b. *Sesqui-oxyde de fer*, Fe^2O^3. — Cet oxyde est rouge-brun, et ne change pas par la calcination. Il se dissout complétement dans l'acide chlorhydrique (l'oxyde naturel et l'oxyde calciné, lente-

(*) Pour prévenir la précipitation du sesquisel basique, il faut ajouter à la dissolution moitié autant d'acide qu'en contient déjà le protosel.

ment). Les dissolutions du sesqui-oxyde sont rouge-brunes ou brun-jaunes ; en faisant bouillir une dissolution étendue, aussi neutre que possible, elle est décomposée, et il se dépose du sesqui-oxyde ; si la dissolution renferme de l'acide phosphorique ou arsénique, le précipité renferme ces acides. En chauffant les dissolutions de sesquisels avec du ***fer métallique*** ou avec de l'***acide sulfureux***, ou en y faisant passer un courant d'***hydrogène sulfuré***, on les réduit en protosels ; dans le dernier cas, il y a séparation de soufre, qui trouble la liqueur (*). Le ***sulfhydrate d'ammoniaque*** les précipite comme les protosels ; au précipité de sulfure de fer est mêlé du soufre, que l'on sépare par la dissolution du sulfure dans l'acide chlorhydrique. — Les ***alcalis caustiques*** et ***carbonatés***, ainsi que l'***ammoniaque*** et son ***carbonate***, donnent un précipité rouge-brun d'hydrate d'oxyde de fer renfermant de l'alcali (Fe^2O^3, 2 HO) ; ce précipité est insoluble dans un excès de réactif, même en présence de sels ammoniacaux. Les composés organiques non volatils (l'acide tartrique, le sucre) n'empêchent pas cette réaction, mais bien celle avec le sulfhydrate d'ammoniaque. Les ***terres alcalines carbonatées*** précipitent déjà à froid le sesqui-oxyde (séparation de Fe^2O^3 du FeO, MnO, etc.). Le ***phosphate*** et l'***arséniate de soude*** donnent un précipité blanc de phosphate ou d'arséniate de sesqui-oxyde de fer, insoluble dans l'acide acétique (séparation des phosphates des terres alcalines) ; le précipité est soluble dans l'acétate de sesqui-oxyde de fer, et dans l'ammoniaque, s'il y a un excès de phosphate de soude. Le ***ferrocyanure de potassium*** produit du bleu de Prusse insoluble dans l'acide chlorhydrique (3 Cfy, 4 Fe) ; la potasse caustique le décompose en hydrate de sesqui-oxyde et en ferrocyanure de potassium (3 (Cfy, 2 K) + 2 (Fe^2O^3, 3 SO^3) = 3 Cfy, 4 Fe + 6 (KO, SO^3). Le ***ferricyanure de potassium*** ne donne point de précipité, mais seulement une coloration foncée. La ***teinture de noix de galle*** précipite les sesquisels en bleu-noir ; le ***succinate*** et le ***benzoate d'ammoniaque*** les précipitent complétement (en dissolution neutre) en brun rougeâtre ; le ***sulfocyanure de***

(*) Fe^2O^3, 3 SO^3 + Fe = 3 (FeO, SO^3). — Fe^2O^3 3 SO^3 + SO^2 = 2 (FO, SO^3) + SO^3 — Fe^2O^3, 3 SO^3 + HS = (FeO, SO^3) + SO^3, HO + S.

potassium donne un précipité rouge de sang; la coloration ne disparaît pas par l'acide chlorhydrique. — Dans l'oxyde de fer des battitures et la pierre d'aimant (Fe^3O^4), il y a, outre le sesqui-oxyde, aussi du protoxyde; leur dissolution chlorhydrique se comporte comme un mélange des deux, et le précipité occasionné par la potasse et l'ammoniaque est noir.

c. *Acide ferrique*, FeO^3. — Il naît dans les mêmes circonstances que l'acide manganique; on ne le connaît qu'en combinaison avec les alcalis, avec lesquels il forme de belles dissolutions rouges; il est encore réduit plus facilement que les manganates, en déposant de l'hydrate de sesqui-oxyde.

Au borax et au sel de phosphore, les oxydes de fer communiquent une coloration rouge-brune, ou rougeâtre dans la flamme extérieure, verte dans la flamme intérieure, disparaissant presque complétement par le refroidissement.

La recherche et la reconnaissance du fer ne présentent aucune difficulté, même en présence de toutes les autres bases; il est suffisamment caractérisé par le précipité d'oxyde formé par l'ammoniaque, même en présence des sels ammoniacaux; par les précipités bleus que donne le cyanure jaune avec les sesquisels, et le cyanure rouge avec les protosels; précipités insolubles dans l'acide chlorhydrique, décomposables par la potasse. Ces deux dernières réactions servent également à distinguer le protoxyde du sesqui-oxyde. Pour les séparer complétement l'un de l'autre, on fait digérer leur dissolution chlorhydrique à l'abri de l'air avec du carbonate de baryte ou de chaux; le sesqui-oxyde se précipite, le protoxyde reste en dissolution. On sépare facilement le fer à l'état d'oxyde des *alcalis*, de la *baryte*, de la *strontiane* et de la *chaux*, par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque; on le sépare plus sûrement de la *magnésie*, des *protoxydes* de *manganèse*, de *nickel* et de *cobalt*, en ajoutant à la liqueur étendue, renfermant le fer à l'état de sesqui-oxyde, du carbonate de soude, jusqu'à ce qu'elle devienne rouge-brune, puis de l'acétate, et en chauffant à l'ébullition; le sesqui-oxyde se précipite seul. S'il n'y a que peu de manganèse, de magnésie ou de chaux, on étend la dissolution acide avec beaucoup d'eau, et on y ajoute peu à peu et goutte à

goutte du carbonate de soude, jusqu'à ce que tout le sesqui-oxyde soit précipité; les autres bases restent dissoutes dans l'acide carbonique libre. On ne sépare que difficilement et incomplétement l'oxyde de fer de la *silice* par l'ébullition avec une lessive de potasse caustique. La séparation se fait mieux lorsqu'on fait bouillir d'abord la dissolution acide avec un peu de sulfite de soude, qu'on la neutralise avec le carbonate de soude, qu'on la fait bouillir alors avec un excès de lessive de soude caustique, jusqu'à ce que le précipité soit noir et pulvérulent; ou bien on fait bouillir le précipité obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque avec de la potasse caustique, en ajoutant du sulfhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce que, par le repos, la liqueur d'abord verte devienne jaune, et dépose des flocons noirs. De petites quantités d'oxyde de chrome deviennent insolubles dans la potasse caustique, en présence de beaucoup d'oxyde de fer; réciproquement de petites quantités d'oxyde de fer se dissolvent dans la potasse, en présence de beaucoup d'oxyde de chrome. On séparera donc mieux l'oxyde de fer de l'oxyde de chrome, et les fondant avec du salpêtre et du carbonate alcalin, et en lessivant avec de l'eau. Pour la séparation d'avec l'acide titanique, voyez p. 16; pour celle de l'acide phosphorique, à l'article de celui-ci.

Tous les composés naturels du fer sont dissous par l'acide chlorhydrique concentré; sinon, par l'addition d'un peu d'acide azotique; les scories de fer (silicates de protoxyde) sont décomposées par l'acide chlorhydrique; les silicates d'oxyde, qui ne sont pas décomposés par les acides, sont fondus avec trois à quatre fois leur poids de carbonate de soude et de potasse. Pour la recherche des corps mêlés au fer brut, on se sert du résidu que laisse la dissolution du fer dans l'acide sulfurique étendu; il renferme en général de la silice, du charbon, du carbure de fer, du phosphure et arséniure de fer, du chrome, du vanadium, du molybdène, quelquefois du cobalt.

5. **Oxyde de zinc**, ZnO. — On trouve le zinc à l'état d'oxyde, en combinaison avec l'acide silicique et l'acide carbonique (calamine), et à l'état de sulfure (blende). Chauffé au contact de l'air, le

zinc brûle et se transforme en oxyde, qui communique à la flamme un grand éclat; cet oxyde, lanugineux, est jaunâtre tant qu'il est chaud, et par le refroidissement devient blanc. Le zinc se dissout dans les acides et les alcalis caustiques, en dégageant de l'hydrogène. Toutes les combinaisons du zinc sont solubles dans l'acide chlorhydrique (la blende dans l'eau régale); les sels de zinc sont incolores, et, pour la plupart, perdent leur acide par la calcination, tandis que l'oxyde reste. — Les sels de zinc neutres sont en partie précipités par l'*hydrogène sulfuré;* acidulés avec *assez* d'acide chlorhydrique, ils ne le sont pas du tout; l'acétate de zinc (ou un sel de zinc additionné d'acétate de soude) est complétement précipité par lui à l'état de sulfure blanc (ZnS), insoluble dans les alcalis. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* produit le même précipité; l'*ammoniaque* et son *carbonate* forment également des précipités volumineux blancs (d'hydrate, ZnO, HO, ou de carbonate basique), solubles dans un excès de réactif et le sel ammoniac; l'hydrogène sulfuré précipite de cette dissolution du sulfure de zinc. Le *carbonate de soude* précipite (à la chaleur de l'ébullition et en l'absence de sel ammoniac) tout l'oxyde à l'état de carbonate basique (8 ZnO, $3 CO^2$, 6 HO), insoluble dans un excès de réactif. Le *phosphate de soude,* l'*acide oxalique* et le *ferrocyanure de potassium* donnent également des précipités blancs avec les sels de zinc. — Calcinés avec le carbonate de soude sur du charbon, les sels de zinc donnent un sublimé d'oxyde jaune à chaud, devenant blanc par le refroidissement. Humectés avec une dissolution de cobalt et fortement calcinés, ils laissent un résidu vert; ils se dissolvent dans le sel de phosphore, et donnent des verres transparents, émaillés si l'oxyde de zinc est en forte proportion.

L'oxyde de zinc est facile à reconnaître et à distinguer des autres oxydes; sa solubilité dans l'ammoniaque et la potasse caustique, sa précipitation de cette dissolution par l'hydrogène sulfuré et sa non-précipitation par le sel ammoniac, le distinguent de l'alumine et des autres oxydes solubles dans la potasse. On sépare l'oxyde de zinc des alcalis et terres alcalines au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque; de l'alumine, de la glucine et du sesquioxyde de chrome, au moyen de l'hydrogène sulfuré d'une dissolu-

tion alcaline, ou au moyen du sel ammoniac et de l'ammoniaque d'une dissolution acide : dans le dernier cas, l'oxyde de zinc reste en dissolution. On le sépare de l'oxyde de fer incomplétement avec le sel ammoniac et l'ammoniaque, ou en faisant bouillir avec l'acétate de soude la dissolution presque saturée par le carbonate de soude, mais mieux en précipitant l'oxyde de fer par un succinate alcalin; on le sépare du protoxyde de manganèse par l'hypochlorite de soude, ainsi que par l'hydrogène sulfuré d'une dissolution acétique; des protoxydes de nickel et de cobalt, incomplétement, en faisant bouillir avec la potasse caustique; du nickel, plus complétement, en chauffant le mélange des oxydes dans un courant d'hydrogène (ou en calcinant à l'abri de l'air les oxalates) pour réduire le nickel à l'état métallique, et puis digérant avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque pour dissoudre l'oxyde de zinc; ou bien en traitant les oxydes récemment précipités par une lessive de potasse et de l'acide cyanhydrique jusqu'à dissolution complète, et en ajoutant du monosulfure de potassium, qui précipite le zinc seul; après avoir fait bouillir la liqueur filtrée avec l'eau régale, on précipite le nickel par la potasse caustique.

6. [**Oxydes d'urane.** — *Protoxyde d'urane*, UO, et *sesquioxyde d'urane*, U^2O^3.] — On ne trouve l'urane que rarement, à l'état d'oxyde intermédiaire impur (pechblende), d'urane oxydé jaune hydraté et d'urane phosphaté, combiné au phosphate de chaux ou de cuivre (uranite).

a. *Protoxyde d'urane*, UO. — Il se forme par la calcination de l'oxalate d'urane dans un courant d'hydrogène; ses sels sont verts, et se transforment facilement, à l'air et par l'acide azotique, en sesquisels.

b. *Sesqui-oxyde d'urane*, U^2O^3. — A l'état d'hydrate, il est jaune-citron; anhydre, rouge-brique, et passe, par la calcination, à l'état d'oxyde intermédiaire vert-olive foncé (U^3O^4). Les sels se dissolvent, pour la plupart, dans l'eau ou dans les acides avec une couleur jaune, et renferment le plus souvent, pour 1 équivalent d'oxyde, seulement 1 équivalent d'acide. L'*hydrogène sulfuré*

n'y détermine pas de précipité (dans la liqueur acidulée); le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipite du sulfure d'urane brun noirâtre qui ne se dépose que lentement; les *alcalis caustiques*, ainsi que l'*ammoniaque*, précipitent de l'uranate alcalin jaune-orange, insoluble dans un excès de réactif; les *carbonates alcalins* donnent un précipité jaune pâle, soluble dans un excès, surtout dans le carbonate d'ammoniaque; l'ébullition précipite de nouveau cette dissolution. Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité rouge-brun vif, que la potasse caustique transforme en ferrocyanure de potassium et en uranate de potasse jaune-citron. Le *phosphate* et l'*arséniate de soude*, le *succinate d'ammoniaque* et l'*acide oxalique*, déterminent des précipités jaunes. — L'oxyde d'urane donne des perles vertes dans la flamme intérieure, qui deviennent jaunes dans la flamme extérieure.

On reconnaît l'oxyde d'urane à sa faculté d'être précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, par la potasse et par l'ammoniaque (même en présence du sel ammoniac), et à sa solubilité dans le carbonate d'ammoniaque, ce qui permet de le séparer de l'oxyde de fer.

On retire l'oxyde d'urane de la pechblende (UO, U^2O^3), qui renferme en général de la silice, du fer, du nickel, du cobalt, du zinc, du cuivre, du bismuth, du plomb, du manganèse, de l'arsenic, de l'antimoine, de la chaux et de la magnésie, quelquefois aussi du sélénium et du vanadium. On réduit le minerai en poudre fine que l'on fait digérer avec de l'acide sulfurique un peu étendu, additionné d'un peu d'acide azotique; on fait évaporer la plus grande partie de l'acide en excès, on fait digérer avec l'eau, et on filtre pour séparer du résidu blanc (composé de silice, de sulfate de plomb, de sulfate basique et d'arséniate de bismuth). On sature la liqueur chauffée à 60 ou 70° avec l'hydrogène sulfuré, on laisse déposer pendant vingt-quatre heures, et, après l'évaporation du gaz, on sépare par la filtration le précipité, qui renferme du sulfure d'arsenic, d'antimoine, de cuivre, de plomb et de bismuth. On chauffe la liqueur filtrée à l'ébullition, on ajoute (pour oxyder le fer) de l'acide azotique jusqu'à ce qu'elle ait pris une couleur jaune pure, on précipite avec l'ammoniaque et on

filtre. Le précipité renferme l'oxyde d'urane et l'oxyde de fer, plus un peu de nickel, de cobalt, de zinc, de magnésie et de chaux; la liqueur filtrée renferme le reste de ces derniers oxydes. Après avoir lavé le précipité, on le fait digérer avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ait pris l'aspect de l'hydrate d'oxyde de fer, on filtre encore à chaud et on laisse refroidir; il se dépose du carbonate double d'urane et d'ammoniaque pur. On ajoute goutte à goutte du sulfhydrate d'ammoniaque dans les eaux mères aussi longtemps qu'il se forme un précipité brun noirâtre (sulfure de cobalt, de nickel et de zinc), que l'on sépare de suite par filtration; la liqueur filtrée laisse déposer tout l'oxyde d'urane par une ébullition prolongée. — Pour séparer complétement l'hydrate d'oxyde de fer de l'oxyde d'urane, on le dissout dans aussi peu d'acide chlorhydrique que possible, on neutralise avec le carbonate d'ammoniaque, et on verse la dissolution goutte à goutte dans un mélange de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque; tout le fer est séparé à l'état de sulfure, et l'oxyde d'urane reste en dissolution. — Pour trouver le sélénium et le vanadium, on fait fondre la pechblende avec le quart de son poids de salpêtre et de carbonate de soude; l'eau en sépare alors du séléniate, du vanadate et de l'arséniate alcalin.

5ᵉ GROUPE. — **Métaux dont les sulfures ne sont pas solubles dans les acides minéraux étendus, et qui par conséquent sont complétement précipités par l'hydrogène sulfuré, de leurs dissolutions acidulées par les acides chlorhydrique ou azotique.**

Ce groupe se partage en deux divisions :

1. En métaux dont l'oxyde et le sulfure possèdent le caractère d'une *base :* plomb, Pb; argent, Ag; mercure, Hg; bismuth, Bi; cuivre, Cu; cadmium, Cd; palladium, Pd; rhodium, Rh; osmium, Os; ruthenium, Ru. — Les sulfures de ces métaux ne se dis-

solvent pas dans les sulfures solubles (sulfure de potassium, sulfhydrate d'ammoniaque).

2. En métaux dont les degrés plus élevés d'oxydation et de sulfuration possèdent les caractères d'un *acide :* antimoine, Sb; arsenic, As; étain, Sn; or, Au; platine, Pt [iridium, Ir; sélénium, Se; tellure, Te; molybdène, Mo; tungstène, Wo; et vanadium, Va]. Leurs sulfures se dissolvent dans le sulfure de potassium et le sulfhydrate d'ammoniaque, et forment pour la plupart avec eux des sulfo-sels correspondant à leurs oxysels. — Par conséquent, pour séparer les métaux de ces deux divisions, on précipite à chaud par l'hydrogène sulfuré leur dissolution acidulée, et on fait digérer le précipité avec un excès de sulfure de potassium ou de sulfhydrate d'ammoniaque; les sulfures de la première division restent indissous, ceux de la seconde se dissolvent, et sont de nouveau précipités de cette dissolution (avec dégagement d'HS) par l'acide chlorhydrique étendu (par ex. : $SbS^5, 3KS + 3HCl = SbS^5 + 3KCl + 3HS$). Si le sulfhydrate d'ammoniaque était à un degré de sulfuration supérieure, il y aurait du soufre mêlé au précipité.

1. *Oxydes métalliques de la 1re subdivision du 5e groupe.*

1. **Oxydes du plomb.** — *Protoxyde de plomb,* PbO, et *peroxyde de plomb,* PbO^2. — On trouve le plus souvent le plomb à l'état de sulfure (galène) ou à l'état d'oxyde combiné à différents acides. L'oxyde de plomb (PbO) se forme par la fusion du métal dans un courant d'air; c'est une poudre jaune qui se fonce toutes les fois qu'on la chauffe. On obtient aussi de l'oxyde par la calcination de l'azotate et du carbonate de plomb. L'oxyde de plomb est un peu soluble dans de l'eau parfaitement pure, mais tout à fait insoluble dans une eau renfermant de l'acide carbonique, des sulfates ou des chlorures. Ses sels sont la plupart incolores; ceux qui sont solubles rougissent le tournesol.

L'hydrogène sulfuré et le *sulfhydrate d'ammoniaque* les précipitent à l'état de sulfure noir (PbS). Le précipité est insoluble dans les acides étendus, dans la potasse et le sulfhydrate d'ammoniaque. En présence de beaucoup d'acide chlorhydrique libre, le

précipité est brun ou rouge; les sels de plomb insolubles, en digestion avec le sulfhydrate d'ammoniaque, se transforment en sulfures. (Dans la liqueur filtrée, on peut déceler la présence de l'acide combiné au sel, si cet acide n'est pas, comme l'acide chromique, décomposé par le sulfhydrate d'ammoniaque.)

L'*acide chlorhydrique* ou les *chlorures solubles* précipitent des dissolutions plombiques un peu concentrées, du chlorure de plomb ($Pb\,Cl$) blanc, cristallin, soluble dans beaucoup d'eau et dans l'acide chlorhydrique concentré, surtout en chauffant; il est moins soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, insoluble dans l'alcool. L'ammoniaque n'a point d'action sur lui.

L'*acide sulfurique* ou les *sulfates solubles* précipitent du sulfate de plomb (PbO, SO^3) blanc, très-peu soluble dans l'eau, encore moins dans l'acide sulfurique étendu, décomposable par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant; il est soluble dans la potasse caustique et le tartrate d'ammoniaque avec excès d'ammoniaque. Le sulfhydrate d'ammoniaque ou le chromate de potasse le reprécipitent de cette dissolution. Bouilli avec le carbonate de soude, il se transforme complétement en carbonate de plomb.

Le *chromate de potasse* précipite les sels de plomb en jaune.

Les *phosphates, arséniates* et *oxalates solubles*, donnent des précipités blancs, tous peu solubles dans l'acide azotique étendu, et solubles dans beaucoup de potasse caustique.

L'*ammoniaque* précipite un sel de plomb basique blanc, qui ne se manifeste qu'au bout de quelque temps avec l'acétate de plomb; le précipité est insoluble dans un excès du réactif.

Les *alcalis caustiques* fixes donnent un précipité blanc d'hydrate d'oxyde de plomb, soluble dans un grand excès, surtout à l'aide de la chaleur.

Les *carbonates alcalins* précipitent du carbonate de plomb blanc (à chaud, $3\,PbO, 2\,CO^2, HO$; à froid, PbO, CO^2). Le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

Le *ferrocyanure de potassium* précipite les sels de plomb en blanc ($Cfy, 2\,Pb$).

Le *peroxyde de plomb* (PbO^2) se trouve dans le minium ($2\,PbO, PbO^2$), à côté de l'oxyde de plomb; le minium, traité par l'acide

azotique, laisse le peroxyde comme partie insoluble. Lorsqu'on traite un sel de plomb par l'hypochlorite de soude, il se précipite du peroxyde avec du chlorure de plomb. Avec l'acide chlorhydrique, le peroxyde dégage du chlore et se transforme en chlorure; il absorbe très-facilement l'acide sulfureux, et se transforme en sulfate. — Fondues avec le carbonate de soude ou le cyanure de potassium, sur le charbon, toutes les combinaisons de plomb donnent un globule métallique ductile et une auréole jaune d'oxyde.

La galène (PbS), réduite en poudre fine, se transforme complétement en sulfate par la digestion avec l'acide azotique fumant; la liqueur filtrée, étendue d'eau, renferme les métaux qui l'accompagnaient (cuivre, argent, fer). Avec l'acide azotique étendu, on obtient un mélange de sulfate de plomb et de soufre, plus de l'azotate de plomb en dissolution.

On traite la céruse par l'acide azotique; le résidu se compose du sulfate de plomb et du sulfate de baryte qui pourraient s'y trouver mêlés. On sépare ces deux sulfates au moyen du tartrate d'ammoniaque avec excès d'ammoniaque : le sulfate de baryte restera indissous.

Le chromate de plomb (jaune de chrome du commerce) est traité d'abord par beaucoup d'eau (élimination du plâtre), puis par l'acide azotique étendu (élimination de la craie), enfin par le tartrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre (élimination du sulfate de plomb). Le résidu, composé de chromate de plomb, de sulfate de baryte, et d'alumine, est traité par l'acide chlorhydrique fumant et l'alcool; le chlorure de plomb et le perchlorure de chrome sont éliminés par l'eau au moyen de l'ébullition. La partie insoluble (BaO, SO^3, et alumine) est chauffée avec l'acide sulfurique concentré, traitée par l'eau, et l'alumine précipitée par l'ammoniaque. On sépare la silice du sulfate de baryte par l'ébullition avec le carbonate de soude, et on la précipite de la liqueur filtrée par le sel ammoniac.

On sépare l'oxyde de plomb, en dissolution acide, de tous les oxydes des groupes précédents, au moyen de l'hydrogène sulfuré, et de ceux dont les sulfates sont solubles, au moyen de l'acide sulfurique.

2. **Oxyde d'argent**, AgO. — L'argent se trouve à l'état natif, à l'état d'argyrose (AgS), d'argent corné (AgCl), d'argyrythrose ($3AgS, SbS^3$), et accompagne presque toujours le plomb dans la galène; son dissolvant est l'acide azotique. L'oxyde d'argent forme des sels incolores, qui, calcinés, se réduisent complétement. Les dissolutions d'argent précipitent en noir (AgS) par l'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque*.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures* forment un précipité de chlorure d'argent (AgCl) blanc, caillebotté, devenant violet à la lumière, très-soluble dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium, et l'hypochlorite de soude, insoluble dans l'acide azotique; cependant, à chaud, il est un peu soluble dans l'acide azotique et l'acide chlorhydrique concentrés.

L'*acide cyanhydrique* donne un précipité blanc, caillebotté, de cyanure d'argent (AgCy), soluble dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium, et l'acide azotique concentré.

L'*iodure de potassium* forme de l'iodure d'argent jaune (AgI), à peine soluble dans l'ammoniaque.

Les *alcalis caustiques* précipitent de l'oxyde brun (AgO); l'*ammoniaque* ne donne pas de précipité, si la dissolution d'azotate d'argent renferme de l'acide libre.

Les *carbonates alcalins* précipitent du carbonate blanc, le *phosphate de soude* du phosphate ($3AgO, PO^5$) jaune, solubles dans l'ammoniaque et l'acide azotique.

Plusieurs métaux (tels que le zinc, le fer, le cuivre), le sulfate de fer (ou mieux de l'acétate de protoxyde de fer), le protochlorure d'étain, l'acide sulfureux, et beaucoup de combinaisons organiques, précipitent de l'argent métallique.

Toutes les combinaisons d'argent donnent, avec le carbonate de soude sur le charbon, des paillettes brillantes, blanches, sans auréole.

C'est presque généralement sous forme de chlorure qu'on décèle l'argent et qu'on le sépare des autres métaux; son insolubilité dans les acides et sa solubilité dans l'ammoniaque le distinguent facilement des autres chlorures insolubles ou peu solubles. On sépare plus particulièrement l'argent du plomb au moyen de la coupella-

tion; ou bien on échauffe presqu'à l'ébullition la dissolution azotique *très-étendue* des deux oxydes, et on ajoute de l'acide chlorhydrique; ou bien on précipite l'argent de sa dissolution azotique au moyen de l'acide cyanhydrique; ou enfin on précipite les deux par le carbonate de soude, et on fait digérer avec du cyanure de potassium; l'argent entre en dissolution, et en est de nouveau précipité, à l'état de cyanure, par l'acide azotique.

3. **Oxydes du mercure.** — *Protoxyde de mercure*, Hg^2O, et *bi-oxyde de mercure*, HgO. — Le mercure se trouve à l'état de sulfure de mercure (cinabre), plus rarement à l'état natif; ses dissolvants sont l'acide azotique et l'eau régale. La dissolution dans le premier acide (en présence d'un excès de métal) renferme du protoxyde; la dissolution dans l'eau régale renferme du deutochlorure correspondant au bi-oxyde.

a. Le *protoxyde de mercure* est une poudre brune noirâtre, se décomposant bien facilement en abandonnant du métal, insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique; ses sels neutres sont généralement incolores, ses sels basiques jaunes.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent un précipité noir de protosulfure de mercure (Hg^2S), qui se dépose promptement; il est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique, facilement soluble dans l'eau régale.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures* solubles précipitent de dissolutions très-étendues du protochlorure (Hg^2Cl) blanc, pulvérulent, devenant de suite noir par les alcalis caustiques et l'ammoniaque.

La *potasse* et l'*ammoniaque* donnent, avec les protosels de mercure, des précipités noirs de protoxyde ou de sel basique.

Le *phosphate de soude*, l'*acide oxalique*, et le *ferrocyanure de potassium*, les précipitent en blanc; le *ferricyanure de potassium*, en rouge-brun; l'*iodure de potassium*, en vert jaunâtre; le *chromate de potasse*, en rouge-brique. Le *protochlorure d'étain* précipite d'abord du protochlorure de mercure blanc, qui, avec un excès de réactif, se réduit en mercure métallique gris.

Chauffés avec l'acide azotique, tous les protosels de mercure passent à l'état de bisels.

b. Le *bi-oxyde de mercure* est une poudre orange ou rouge-brique; à la chaleur, il se décompose en mercure métallique et en oxygène; il est fort peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans les acides chlorhydrique, azotique et cyanhydrique. Les sels neutres sont incolores, les sels basiques jaunes.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfate d'ammoniaque*, ajoutés en *petite quantité*, produisent un précipité blanc, qui est une combinaison de sulfure de mercure et d'oxysel indécomposé (par ex., 2 HgS, HgCl); avec une plus grande quantité de réactif, le précipité se transforme peu à peu en sulfure (HgS) en devenant d'abord brun sale, puis noir. Le bisulfure de mercure est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide chlorhydrique et l'acide azotique (caractère qui le distingue de tous les autres sulfures); mais il est très-soluble dans l'eau régale.

La *potasse caustique* précipite de l'oxyde jaune; si la quantité de potasse est insuffisante, le précipité est de l'oxychlorure rouge-brun.

Les *carbonates alcalins* précipitent du carbonate basique rouge-brun.

L'*ammoniaque* forme un amidure blanc (avec le sublimé par ex. avec excès de sel mercuriel (3 HgCl, $HgAzH^2$), avec excès d'ammoniaque (HgCl, $HgAzH^2$); le *carbonate d'ammoniaque* produit la même réaction, ainsi que les alcalis fixes et leurs carbonates en présence des sels ammoniacaux.

Le cyanure de mercure (HgCy) n'est pas décomposé par les alcalis, mais par l'hydrogène sulfuré.

L'*acide chlorhydrique* ne produit pas de précipité dans les bisels de mercure (caractère qui les distingue des protosels).

L'*iodure de potassium* précipite du deuto-iodure vermillon (HgJ) soluble dans un excès des deux sels.

Le *protochlorure d'étain* en petite quantité précipite (d'une dissolution de sublimé) du protochlorure blanc; un excès de réactif à l'ébullition réduit tout le mercure à l'état métallique qui, après

décantation de la liqueur, et digéré avec l'acide chlorhydrique concentré, se réunit en globules.

Le cuivre, le fer et le zinc, séparent de toutes les combinaisons mercurielles solubles (ne renfermant pas un trop grand excès d'açide azotique) du mercure métallique, qui produit sur le cuivre une tache grise, prenant un éclat métallique par la friction, et disparaissant par la chaleur.

Toutes les combinaisons du mercure, mélangées avec du carbonate de soude pulvérisé, humectées avec une goutte d'eau et chauffées dans un tube de verre, se décomposent en mercure métallique, qui vient se déposer, sous forme de gouttelettes, à la partie plus froide du tube (lorsqu'on n'a affaire qu'à de petites quantités, on les reconnaît à la loupe). D'après cela on décèle facilement et sûrement le mercure.

La volatilité de toutes les combinaisons mercurielles, l'insolubilité du sulfure de mercure dans l'acide azotique concentré (exempt d'acide chlorhydrique), sont des caractères qui le distinguent de tous les autres métaux.

On sépare le protoxyde du bi-oxyde au moyen de l'acide chlorhydrique, et on recherchera ce dernier dans la liqueur filtrée avec l'hydrogène sulfuré, le protochlorure d'étain ou la lame de cuivre.

On sépare le chlorure d'argent du protochlorure de mercure au moyen de l'ammoniaque; le premier se dissout, le second se noircit. On peut aussi traiter le mélange par l'eau régale; le protochlorure de mercure se transforme en deutochlorure soluble.

On sépare le protochlorure de mercure du chlorure de plomb par lixiviation avec beaucoup d'eau chaude, qui dissout ce dernier. On sépare d'une manière plus complète l'argent d'une dissolution renfermant le mercure à l'état d'oxyde, au moyen de l'acide chlorhydrique ou du sel marin : dans ce dernier cas, on ajoute de l'acétate de soude pour que le chlorure d'argent ne contienne pas de mercure; ou bien on précipite de la dissolution azotique l'argent à l'état de cyanure par l'acide cyanhydrique, ou bien encore, on neutralise avec la potasse, on ajoute du cyanure de potassium en

excès, puis de l'acide azotique; il se précipite du cyanure d'argent, et le cyanure de mercure reste en dissolution; on décompose ce dernier par l'hydrogène sulfuré.

On sépare l'oxyde de mercure de l'oxyde de plomb en les précipitant par le carbonate de soude et en faisant digérer les précipités avec le cyanure de potassium; le cyanure de mercure se dissout, et il reste du carbonate de plomb alcalin.

D'un mélange d'oxyde de mercure, de cinabre et de minium, on enlève l'oxyde de mercure et une partie de l'oxyde de plomb par l'acide azotique; de cette dissolution, on précipite d'abord l'oxyde de plomb avec l'acide sulfurique étendu, et ensuite le mercure avec l'hydrogène sulfuré ou le protochlorure d'étain; au résidu du suroxyde de plomb et du cinabre, on enlève le plomb en chauffant avec de l'acide chlorhydrique étendu ou de l'acide azotique, en ajoutant un peu d'acide oxalique; le cinabre reste indissous.

4. Oxydes du bismuth. — *Oxyde de bismuth*, BiO^3; *acide bismuthique*, BiO^5. — Le bismuth se trouve dans la nature à l'état natif et à l'état de sulfure. L'acide azotique est son meilleur dissolvant, ainsi que celui de ses combinaisons.

L'*oxyde de bismuth* s'obtient par la calcination du métal à l'air, ou en décomposant l'azotate par la chaleur. Il est pulvérulent, jaunâtre, devenant plus foncé chaque fois qu'on le chauffe, insoluble dans l'eau. Ses sels sont incolores; leurs dissolutions, lorsqu'elles ne renferment pas trop d'acide libre, sont décomposées par l'eau en sels basiques blancs qui se précipitent (*). L'acide mis en liberté retient encore un peu d'oxyde en dissolution. Le précipité blanc est insoluble dans l'acide tartrique ou la crème de tartre (différence avec l'oxyde d'antimoine). L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent un précipité brun de sulfure de bismuth (BiS^3), insoluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. L'*ammoniaque* et la *potasse caustique* précipitent de l'hydrate d'oxyde blanc,

(*) P. ex. : $3BiCl^3 + 6HO = (BiCl^3, 2BiO^3) + 6HCl$; ou bien : $BiO^3, 3NO^5, 9HO = (BiO^3 NO^5, 2HO) + (2NO^5, 7HO)$.

insoluble dans un excès, jaunissant par l'ébullition avec le second de ces réactifs. Les *carbonates alcalins* précipitent du carbonate blanc (BiO^3, CO^2), très-peu soluble dans un excès. Le *chromate de potasse* précipite du chromate de bismuth jaune, soluble dans l'acide azotique, insoluble dans la potasse. L'*iodure de potassium* produit un précipité brun, le *cyanure jaune* un précipité blanc, et le *cyanure rouge* un précipité jaune clair. Le *zinc* et plusieurs autres métaux précipitent le bismuth à l'état métallique spongieux. Outre l'*acide bismuthique* (BiO^5), il existe encore plusieurs autres oxydes qui peuvent être considérés comme des combinaisons de l'acide avec l'oxyde. Ce sont des poudres brunes ou rouges foncées, qui se réduisent à l'état d'oxyde par la calcination, et dégagent du chlore avec l'acide chlorhydrique. — Tous les composés bismuthiques donnent avec le carbonate de soude sur le charbon des grains métalliques cassants et une auréole jaune.

Le bismuth se reconnaît le plus sûrement à ceci, que ses sels sont précipités par l'eau ; le sel basique précipité est insoluble dans l'acide tartrique, dans la potasse et le sulfhydrate d'ammoniaque. L'oxyde de bismuth se distingue de l'oxyde de plomb par son insolubilité dans la potasse, et parce que l'acide sulfurique précipite le dernier de ses dissolutions. On se sert donc de l'acide sulfurique pour la complète séparation de ces deux métaux en dissolution azotique. On précipite le mieux l'oxyde de bismuth avec le carbonate d'ammoniaque à la chaleur de l'ébullition ; il reste de l'oxyde après calcination du précipité. Le sulfure de bismuth se distingue du sulfure de mercure par sa solubilité dans l'acide azotique.

5. **Oxydes du cuivre.** — *Protoxyde de cuivre*, Cu^2O, et *oxyde de cuivre*, CuO. — Le cuivre se trouve à l'état natif, à l'état de cuivre oxydulé, à l'état de carbonate (malachite et azurite), à l'état de cuivre sulfuré (pyrite), et en combinaisons avec d'autres sulfures métalliques. — L'acide azotique est le meilleur dissolvant du métal et de ses combinaisons ; la dissolution renferme toujours de l'oxyde.

a. Le *protoxyde de cuivre* anhydre est rouge, et hydraté d'un jaune-orange ; il se forme lorsqu'on calcine l'oxyde avec du métal,

ou lorsqu'on fait bouillir les sels d'oxyde avec du sucre, de l'acide arsénieux, etc., en présence d'un excès d'alcali. L'acide sulfurique le transforme en cuivre métallique et en sel d'oxyde; l'acide chlorhydrique forme du protochlorure (Cu^2Cl), peu soluble dans l'eau, plus facilement soluble dans l'acide chlorhydrique. Ses dissolutions dans les acides et l'ammoniaque presque incolores se transforment rapidement à l'air en combinaisons d'oxyde bleues ou vertes.

b. L'*oxyde de cuivre* anhydre est noir; hydraté, il est verdâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans presque tous les acides. Les sels anhydres sont presque blancs; et hydratés, ils sont bleus ou verts. L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipitent des sels de cuivre, du sulfure noir (CuS), très-oxydable à l'air, insoluble dans l'acide chlorhydrique et le sulfure de potassium, très-peu soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, soluble dans le cyanure de potassium. La *potasse caustique* précipite à froid de l'hydrate d'oxyde verdâtre (CuO, 2 HO); à la chaleur de l'ébullition, de l'oxyde noir (CuO); l'*ammoniaque* précipite d'abord du sel basique verdâtre, puis de l'hydrate bleu, qui se redissout dans un excès avec une belle couleur azurée; cette coloration est encore sensible à $^1/_{100000}$. Le carbonate d'ammoniaque produit les mêmes réactions. Le *cyanure de potassium* précipite du cyanure de cuivre (CuCy) jaune verdâtre, soluble dans un excès du réactif. L'*iodure de potassium* précipite (en présence de l'acide sulfureux ou de protosels de fer) tout le cuivre à l'état de protoiodure blanc (Cu^2J). Le *cyanure jaune*, même dans des dissolutions très-étendues, donne lieu à un précipité marron de ferro-cyanure de cuivre (Cfy, 2 Cu, 7 HO), insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'ammoniaque, décomposable par la potasse, qui en précipite de l'hydrate d'oxyde de cuivre. Une lame de fer décapée, plongée dans une dissolution cuprique pas trop acide, se recouvre d'une couche de métal rouge; le zinc en précipite le cuivre sous forme de poudre noire. — Le *borax* et le *sel de phosphore* donnent avec les sels de cuivre de belles perles vertes, qui deviennent rouges brunes dans la flamme de réduction (et l'addition d'un sel d'étain). Lorsqu'on les traite par le carbonate de soude et le cya-

nure de potassium sur un charbon, ils laissent des paillettes métalliques rouges, dont on peut retrouver les moindres traces par la lévigation de la masse dans un mortier d'agate.

Il est facile de reconnaître le cuivre à la solubilité de son oxyde dans l'ammoniaque avec la couleur d'azur, sa réaction dans les dissolutions acides avec le ferrocyanure de potassium, et sa réduction sur le charbon avec le carbonate de soude et le cyanure de potassium. — On sépare le cuivre, en dissolution acide, des oxydes métalliques des groupes précédents au moyen de l'acide sulfhydrique; le précipité de sulfure de cuivre doit être lavé avec l'eau sulfhydrique. — On sépare l'argent du cuivre par l'acide chlorhydrique, le plomb par l'acide sulfurique, le bismuth par le carbonate d'ammoniaque ou le cyanure de potassium, dans lesquels l'oxyde de bismuth est insoluble, le mercure en traitant les sulfures par l'acide azotique, et mieux en les calcinant, soit à l'air, soit dans un courant de chlore.

6. [**Oxyde de cadmium**, CdO.] — Le cadmium est généralement le compagnon du zinc; il est plus volatil que ce dernier; chauffé à l'air, il brûle et se transforme en oxyde; il se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique, avec dégagement d'hydrogène; il se dissout encore plus facilement dans l'acide azotique. L'oxyde est une poudre brune, infusible; son hydrate est blanc, ses sels incolores, la plupart solubles dans l'eau, tous dans l'acide chlorhydrique. L'*hydrogène sulfuré* précipite, même de dissolutions fortement acides, du sulfure (CdS) d'abord jaune-citron, puis jaune-orange, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, dans les alcalis caustiques et le cyanure de potassium. La *potasse caustique* précipite de l'hydrate d'oxyde blanc, insoluble dans un excès; l'*ammoniaque* produit le même précipité, soluble dans un excès; l'hydrogène sulfuré précipite du sulfure de cadmium de cette solution. Les *carbonates alcalins* et le *carbonate d'ammoniaque* précipitent du carbonate de cadmium (CdO, CO^2), insoluble dans un excès de réactif. Les *phosphates* et *oxalates alcalins* donnent des précipités blancs insolubles dans l'eau, solubles dans l'ammoniaque. Le *cyanure jaune* donne un précipité blanc; le *cyanure*

rouge, un précipité jaune ; tous deux solubles dans l'acide chlorhydrique ; le *cyanure de cadmium* se dissout dans le cyanure de potassium ; l'hydrogène sulfuré le précipite de nouveau à l'état de sulfure. Le zinc le précipite de ses dissolutions à l'état métallique. — Tous les sels de cadmium, calcinés avec le carbonate de soude et du cyanure de potassium sur le charbon, donnent une auréole rouge brune.

On sépare l'oxyde de cadmium des oxydes des groupes précédents au moyen de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution acide. Il se distingue de l'oxyde de cuivre (outre la couleur des sels) par l'insolubilité de son carbonate dans le carbonate d'ammoniaque, et l'insolubilité du sulfure dans le cyanure de potassium ; des oxydes de plomb, de bismuth et de mercure, par sa solubilité dans l'ammoniaque ; en outre, de l'oxyde de plomb et de l'oxyde d'argent, en ce que ses sels ne sont précipités ni par l'acide sulfurique ni par l'acide chlorhydrique, et de l'oxyde de bismuth, en ce qu'ils ne sont pas précipités par l'eau ; le sulfure de cadmium se distingue du sulfure de mercure par sa solubilité dans l'acide chlorhydrique concentré et dans l'acide azotique.

Pour la recherche du cadmium, on fait digérer les minerais de zinc dans l'eau régale, on étend d'eau, on sature avec l'hydrogène sulfuré, on dissout dans l'acide azotique le précipité lavé à l'eau sulfhydrique, on précipite par un excès de carbonate d'ammoniaque, et on fait digérer à une douce température. En l'absence d'oxyde de plomb et d'oxyde de bismuth, le précipité se compose seulement de carbonate de cadmium ; la liqueur surnageante renferme l'oxyde de cuivre.

7. [**Protoxyde de palladium**, PdO.] — Le palladium se trouve dans les minerais de platine et la poudre d'or du Brésil. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et l'eau régale ; sa dissolution est rouge-brune et renferme du protoxyde. Par la calcination, les sels laissent du métal pour résidu. *L'acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipitent du sulfure de palladium brun (PdS), insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, soluble dans les acides forts. *L'acide iodhydrique* et *l'iodure de potassium* pré-

cipitent de l'*iodure de palladium* (PdJ) noir, n'apparaissant qu'au bout de quelque temps dans les dissolutions bien étendues (ce précipité sert pour la détermination de l'iode dans les eaux minérales). Le *cyanure de potassium* et le cyanure de mercure précipitent du cyanure de palladium (PdCy) jaunâtre, soluble dans le cyanure de potassium et dans beaucoup d'acide chlorhydrique. La *potasse caustique* donne un précipité brun, soluble dans un excès d'alcali; l'*ammoniaque* ne donne de précipité qu'avec le protochlorure concentré, et ce précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque; l'acide chlorhydrique précipite presque tout le palladium de cette dissolution ammoniacale à l'état de chloramidure de palladium jaune. Le *sel ammoniac* ne précipite pas les protosels de palladium. Le zinc, le fer, l'acide sulfureux, le sulfate ferrreux, et les formiates, les réduisent et en précipitent le métal; le *protochlorure d'étain* et l'acide chlorhydrique manifestent, même dans des dissolutions étendues, une coloration verte.

Après la précipitation du platine, par le chlorure de potassium ou le sel ammoniac, de la dissolution des minerais dans l'eau régale, les eaux mères renferment le palladium. On précipite les métaux qui y sont encore renfermés par le fer ou le zinc, on les redissout dans l'eau régale, on évapore pour chasser l'excès d'acide, et on précipite le palladium de la dissolution, aussi neutre que possible, par le cyanure de mercure. On procède de même avec la poudre d'or palladifère.

8. [**Oxyde de rhodium**, R^2O^3.] — Les minerais de platine renferment le rhodium de 0,4 à 1,0 %. Les acides ne l'attaquent qu'à l'état d'alliage; le sulfate acide de potasse fondant le dissout; la potasse et le nitre l'oxydent à la chaleur rouge. Les dissolutions de rhodium sont roses; l'*hydrogène sulfuré* ne les précipite que difficilement à l'état de sulfure brun, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque; la liqueur surnageante reste rose. Le fer et le zinc précipitent du métal pulvérulent, noir. — On obtient le rhodium, après la précipitation du palladium par le cyanure de mercure, en évaporant à siccité, avec du sel marin et de l'acide chlorhydrique,

la liqueur décantée du cyanure de palladium, et en traitant le résidu par l'alcool; il reste du chlorure de rhodium et de sodium, que l'on réduit en le chauffant dans un courant d'hydrogène.

9. [**Oxydes de l'osmium.**] — L'osmium se trouve allié à l'iridium dans les minerais de platine; l'*acide osmieux*, OsO^3, et l'*acide osmique*, OsO^5, sont les composés oxygénés les plus importants. — L'acide osmieux n'existe qu'en combinaison avec les bases; l'acide osmique est incolore, facilement fusible et volatil, en répandant des vapeurs vénéneuses, d'une odeur semblable au chlore, et irritant fortement les yeux. Il se forme en chauffant le métal ou les oxydes inférieurs dans l'oxygène; ses dissolûtions colorent la peau en noir; l'acide sulfureux, l'acide formique, et beaucoup de métaux, le réduisent facilement et en séparent de l'osmium métallique. Le sulfure d'osmium est brun foncé, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. — Pour la séparation de l'osmium et de l'iridium des minerais de platine, voyez l'article *Iridium*.

2. *Oxydes métalliques de la 2e subdivision du 5e groupe.*

1. **Oxydes de l'antimoine.** — *Oxyde d'antimoine*, SbO^3, et *acide antimonique*, SbO^5. — L'antimoine se trouve surtout à l'état sulfuré, combiné avec d'autres sulfures métalliques (FeS, PbS, Cu^2S, AsS^3). Il est cassant, complétement volatil devant le chalumeau, sous forme de fumée blanche inodore. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique; traité par l'acide azotique seul, il se transforme en oxyde d'antimoine et en acide antimonique (tous deux insolubles dans un excès d'acide azotique, mais solubles dans l'acide tartrique); les composés d'antimoine fondus avec le nitre ne produisent que de l'acide antimonique. — Toutes les combinaisons sulfurées de l'antimoine se dissolvent dans l'acide chlorhydrique bouillant, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, et se transforment en protochlorure, $SbCl^3$; les composés les plus sulfurés déposent aussi du soufre.

a. L'oxyde d'antimoine est une poudre blanche, fusible, vola-

tile à la chaleur rouge; ses sels, peu fixes, sont décomposés par l'eau en sels basiques blancs qui se précipitent (par exemple : $5\,SbCl^3 + 15\,HO = (SbCl^3,\ 5\,SbO^3) + 15\,HCl$). L'acide tartrique empêche cette décomposition. L'***hydrogène sulfuré*** les précipite complétement à l'état de sulfure orange (SbS^3), soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et la potasse, peu soluble dans l'ammoniaque, et insoluble dans le bicarbonate d'ammoniaque. Une dissolution étendue de tartrate de potasse et d'antimoine, exempte d'acide, est seulement colorée en orange par l'hydrogène sulfuré; le sulfure se précipite par l'addition d'un acide. L'***ammoniaque*** et les ***carbonates alcalins*** précipitent de l'oxyde blanc, volumineux, insoluble ou peu soluble dans un excès du réactif (l'acide tartrique empêche cette précipitation); l'oxyde d'antimoine est soluble dans la potasse caustique. Le ***chlorure d'or*** et l'***azotate d'argent*** donnent lieu à des précipités noirs dans la dissolution alcaline de l'oxyde d'antimoine; le précipité formé par la dissolution argentique est ***insoluble*** dans l'ammoniaque (différence entre l'oxyde d'antimoine et l'acide antimonique). L'***acide oxalique*** précipite peu à peu ***tout*** l'oxyde d'une dissolution chlorhydrique de l'oxyde d'antimoine; l'acide tartrique empêche cette réaction; le ***chlorure d'or*** ne précipite que de l'or métallique de la dissolution renfermant beaucoup d'acide chlorhydrique (manière de déterminer SbO^3 à côté de SbO^5). — Le zinc métallique, le fer et l'étain, occasionnent dans le chlorure d'antimoine un précipité d'antimoine métallique, noir, pulvérulent; dans l'appareil de Marsh, s'il y a de l'acide chlorhydrique libre, il se dégage en même temps de l'hydrogène antimonié (SbH^3), qui, lorsqu'on lui fait traverser un tube de verre chauffé au rouge, dépose un anneau métallique d'antimoine, brillant, sur les parois plus froides de l'extrémité du tube. Cet anneau, chauffé plus fortement dans un courant d'hydrogène, ***fond*** en globules reconnaissables à la loupe, et ne dégage pas d'***odeur d'ail***. Si l'on interpose une capsule en porcelaine dans la flamme de l'hydrogène antimonié, il s'y dépose des taches plus noires et moins brillantes que celles que produit l'arsenic. Ces taches ne sont pas changées par une dissolution concentrée et alcaline d'hypochlorite de soude; l'acide azotique les

transforme en oxyde blanc ; un mélange d'une goutte d'acide azotique et d'une goutte d'acide chlorhydrique le dissout complétement ; cette dissolution, évaporée avec précaution pour éliminer l'excès d'acide et additionnée d'hydrogène sulfuré, produit un précipité rouge. Humectées avec le sulfhydrate d'ammoniaque, les taches prennent, par une évaporation lente, une couleur orange. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un tube renfermant un miroir d'antimoine et qu'on chauffe, l'antimoine se transforme en sulfure *noir* ou en partie *orange;* ce sulfure se volatilise sous forme de chlorure d'antimoine et d'hydrogène sulfuré, si l'on fait passer dans le tube un courant de gaz chlorhydrique.

b. L'*acide antimonique* est une poudre jaune-citron, infusible, se transformant par la chaleur en acide antimonieux (antimoniate d'antimoine, $2\,SbO^4 = SbO^3, SbO^5$), avec dégagement d'oxygène; à l'état d'hydrate, il est blanc. Il existe deux modifications de l'acide antimonique qui ont une très-grande analogie, et par conséquent sont difficiles à distinguer l'une de l'autre : l'une, qui se forme lorsqu'on chauffe l'antimoine avec l'azotate de potasse ou l'acide azotique, forme un hydrate (SbO^5, $5\,HO$) complétement insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, et très-lentement soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide tartrique ; l'autre (acide méta-antimonique) se forme lorsqu'on précipite le perchlorure d'antimoine par l'eau ou lorsqu'on chauffe un antimoniate alcalin avec un grand excès d'alcali caustique ; son hydrate (SbO^5, $4\,HO$) se dissout peu à peu dans l'ammoniaque et dans beaucoup d'eau froide, et est précipité de cette dissolution par les acides. Le sel potassique de ce dernier (SbO^5, $2\,KO$) sert comme réactif pour déceler la soude ; il passe, dissous dans l'eau, peu à peu, à l'état d'antimoniate ordinaire (KO, SbO^5), qui ne précipite plus les sels de soude et est troublé par le sel ammoniac.

La dissolution chlorhydrique de l'acide antimonique n'est pas précipitée par le *chlorure d'or* et l'*acide oxalique;* une dissolution alcaline forme avec l'azotate d'argent un précipité blanc jaunâtre d'antimoniate d'argent, complétement soluble dans l'ammoniaque.

Sur l'insolubilité de l'antimoniate de soude est basée une des meilleures méthodes de séparation de l'antimoine des autres métaux, et particulièrement de l'arsenic.

Lorsqu'on chauffe, dans un creuset de porcelaine, un mélange intime d'une combinaison quelconque d'antimoine (par exemple, le sulfure d'antimoine) avec 4 parties d'azotate de soude et 2 parties de carbonate de soude bien sec, jusqu'à ce que la masse soit complétement blanche, et que l'on traite après le refroidissement par l'eau, ou mieux par l'alcool fortement étendu, *tout* l'antimoine reste dans le résidu à l'état d'antimoniate de soude (NaO, SbO^5), et l'arsenic entre en dissolution à l'état d'arséniate de soude.

On sépare la dissolution acide de l'antimoine des oxydes métalliques des groupes précédents par l'hydrogène sulfuré; des métaux de la 1[re] subdivision du 5[e] groupe, en faisant digérer leurs sulfures (aussi leurs oxydes) avec le sulfure jaune de potassium ou le sulfhydrate d'ammoniaque, et en précipitant le sulfure d'antimoine de la liqueur filtrée par un acide étendu. Les combinaisons du sulfure d'antimoine avec les sulfures métalliques basiques, tels que la zinkenite (PbS, SbS^3), la bournonite ($3Cu^2S, SbS^3 + 6PbS, 2SbS^3$), sont oxydées par l'acide azotique, sursaturées avec la potasse, et digérées avec le sulfure jaune de potassium; ou bien on fond la combinaison, avec 3 parties de carbonate de soude sec et 2 parties de soufre, dans un creuset de porcelaine couvert. On traite la masse refroidie par l'eau bouillante : les sulfures de plomb et de cuivre restent indissous; on décompose l'argyrythrose ($3AgS, SbS^3$) en la chauffant dans un courant de chlore gazeux; l'antimoine et le soufre se volatilisent à l'état de chlorures, l'argent reste à l'état de chlorure. La *stibine* (sulfure d'antimoine du commerce), réduite en poudre fine, se dissout dans l'acide chlorhydrique fumant, plus facilement dans l'eau régale renfermant peu d'acide azotique.

Toutes les combinaisons de l'antimoine, les sulfures exceptés, donnent, fondues avec le cyanure de potassium ou le carbonate de soude, des grains métalliques *cassants*, qui, devant le chalumeau, se volatilisent tout à fait; il se produit en même temps une auréole blanche d'oxyde, qui se volatilise aussi par la chaleur. Les oxydes et les sulfures de l'antimoine, combinés à une base alcaline, se vo-

latilisent complétement par des calcinations répétées avec le sel ammoniac ; il reste un chlorure alcalin.

2. **Oxydes de l'étain.** — *Protoxyde d'étain*, SnO, et *oxyde d'étain* (*acide stannique*), SnO^2. — L'étain se trouve le plus souvent dans la nature à l'état d'oxyde (cassitérite). — L'étain, dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant, forme du protochlorure ($SnCl$) avec dégagement d'hydrogène. Dissous dans l'eau régale, il forme du deutochlorure ($SnCl^2$) ; l'acide azotique le transforme en oxyde insoluble dans l'excès d'acide ; calciné à l'air, il se forme également de l'oxyde.

a. Les sels de *protoxyde* (le plus usuel est le protochlorure) sont incolores ; les sels neutres sont troublés par l'eau : à l'air, ils absorbent de l'oxygène, et, si la dissolution ne renferme pas assez d'acide libre, il se précipite de l'acide blanc.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipitent du protosulfure (SnS) brun, qui est soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque jaune ou le sulfure de potassium, en tant qu'il se transforme en bisulfure (SnS^2) ; les acides occasionnent dans cette dissolution un précipité jaune.

L'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* précipitent de l'hydrate de protoxyde d'étain, insoluble dans un excès ; la *potasse caustique* redissout cet hydrate.

Le protochlorure d'étain est un des plus puissants agents réducteurs ; il transforme les sels d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre en protosels, il précipite le métal de beaucoup de sels métalliques.

Lorsqu'on chauffe un protosel d'étain avec l'acide sulfureux, il se forme du bisulfure d'étain et de l'oxyde d'étain ($6\,SnO + 2\,SO^2 = 5\,SnO^2 + SnS^2$).

b. L'*oxyde d'étain* ou *acide stannique* est une poudre blanche, jaunissant toutes les fois qu'on la chauffe, insoluble dans l'eau, et calcinée, insoluble dans les acides, particulièrement dans l'acide azotique. Il en existe deux modifications semblables à celles de l'acide antimonique.

L'une (l'oxyde *a*) est précipitée complétement du bichlorure d'étain, à l'état d'hydrate (SnO^2, HO), par l'*ammoniaque*. Cet oxyde

est soluble dans l'acide chlorhydrique ; il n'est pas précipité de sa dissolution par les acides ; l'acide tartrique empêche l'ammoniaque de le précipiter.

Le *carbonate de potasse* précipite de l'oxyde volumineux, soluble dans un excès de réactif.

L'*acide gallique* ne donne pas de précipité.

L'autre modification (l'oxyde *b* ou acide métastannique) se forme par la réaction de l'acide azotique sur l'étain métallique ; son hydrate ($SnO^2, 2HO$) n'est soluble dans l'acide chlorhydrique qu'à l'aide de la chaleur et par l'addition d'eau. La dissolution chlorhydrique est précipitée par l'acide sulfurique; l'acide tartrique n'empêche pas l'ammoniaque de le précipiter.

L'*acide gallique* y produit, au bout d'un certain temps, un précipité blanc jaunâtre.

Les deux modifications sont précipitées de leur dissolution chlorhydrique *étendue* par l'ébullition, surtout en présence de sulfates alcalins, et d'autant plus vite que la dissolution renferme moins d'acide libre. Elles sont toutes les deux complétement solubles dans la potasse ou la soude caustiques ; elles sont précipitées de leur dissolution acide par l'*hydrogène sulfuré*, surtout à l'aide de la chaleur, à l'état de bisulfure (SnS^2), qui se dissout facilement dans le sulfhydrate d'ammoniaque, un peu moins bien dans les alcalis caustiques, et se transforme, par la calcination à l'air, en oxyde d'étain.

Toutes les combinaisons de l'étain donnent sur le charbon, avec le carbonate de soude et le cyanure de potassium, un grain métallique ductile, sans auréole.

On sépare l'étain en dissolution acide des oxydes des groupes précédents par l'hydrogène sulfuré ; du plomb, de l'argent, du mercure, du cuivre, du cadmium et du bismuth, par la digestion de leurs sulfures dans le sulfhydrate d'ammoniaque ; ou leurs alliages par l'acide azotique concentré, dans lequel l'étain restera indissous à l'état d'oxyde *b* ; la dissolution renferme les azotates correspondant aux autres métaux. On le sépare également du plomb et du cuivre en le chauffant dans un courant de chlore sec ; il distillera du bichlorure d'étain. Pour reconnaître l'étain de l'anti-

moine, on transforme par l'acide azotique soit leur alliage, soit leurs sulfures, en oxydes que l'on fait bouillir avec l'acide tartrique après les avoir bien lavés; l'oxyde d'étain reste indissous, et donnera, avec le carbonate de soude et le cyanure de potassium, un grain métallique *ductile :* ou bien on réduit par la fusion avec le cyanure de potassium les deux en un grain métallique que l'on fond d'une manière continue sur le charbon dans la flamme de réduction; l'antimoine se volatilise en formant une auréole blanche, et l'étain reste. Fait-on dissoudre ce grain de métal dans l'acide chlorhydrique et ajoute-t-on une dissolution de sublimé, il se forme un précipité blanc de calomel. Pour la séparation plus complète (quantitative), on oxyde d'abord les métaux ou leurs sulfures avec l'acide azotique concentré, et on fait fondre ces oxydes avec un excès de soude caustique et d'un peu d'azotate de soude dans un creuset d'argent; en traitant la masse par l'eau, et mieux par l'alcool étendu, on dissout du stannate de soude, tandis que l'antimoniate de soude reste indissous.

On reconnaît le protoxyde, à côté de l'oxyde d'étain, à sa manière d'être avec le chlorure d'or et le bichlorure de mercure, ainsi qu'au précipité brun formé par l'hydrogène sulfuré.

Pour la séparation de l'étain et de l'antimoine d'avec l'arsenic, voyez à l'article de ce dernier.

3. **Oxydes de l'arsenic.** — *Acide arsénieux,* AsO^3, et *acide arsénique,* AsO^5. — L'arsenic se trouve à l'état natif, à l'état de sulfure, à l'état d'arséniure, en combinaison avec le fer, le nickel, le cobalt, et à l'état d'arséniate; on en rencontre des traces presque toujours dans le soufre, le fer, le cuivre, l'étain et l'antimoine; enfin il entre dans la composition de beaucoup d'eaux minérales. Pour le rechercher dans ces eaux, on se sert de leur dépôt ocracé. — L'arsenic métallique est volatil; chauffé à l'air, il se convertit en acide arsénieux en répandant une odeur d'ail très-pénétrante; à l'air humide, il se réduit peu à peu en une poudre brune, à laquelle l'eau ou l'acide chlorhydrique enlèvent de l'acide arsénieux. L'acide chlorhydrique n'attaque pas l'arsenic métallique; l'acide azotique très-concentré seulement le transforme en

acide arsénique, sans quoi toujours en acide arsénieux; le chlore (par conséquent l'eau régale, le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, etc.) donne avec tous les composés arsenicaux, sans exception, de l'acide arsénique; il en est de même par la fusion avec un azotate.

a. L'*acide arsénieux* est une masse amorphe ou cristalline opaque, ou une poudre blanche. Il est peu soluble dans l'eau froide (environ 50 parties), plus soluble dans l'eau bouillante (dans 10-12 parties), encore plus soluble dans l'acide chlorhydrique et les alcalis; sa vapeur est complétement inodore, l'odeur d'ail ne se développe que lorsque l'acide arsénieux est volatilisé sur le charbon ou en présence de tout agent de réduction. Sa dissolution aqueuse est seulement colorée en jaune par l'hydrogène sulfuré; mais, en présence de l'acide chlorhydrique, elle est de suite et entièrement précipitée à l'état de trisulfure d'arsenic (AsS^3). Ce sulfure est très-soluble dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, dans le sulfure de potassium et d'ammonium, dans les alcalis fixes et carbonatés ($2 AsS^3 + 5 KO = AsO^3 2 KO + AsS^3, 3 KS$) ainsi que dans l'acide azotique; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique. L'acide azotique et l'acide chlorhydrique le reprécipitent de sa dissolution dans les alcalis ou le sulfhydrate d'ammoniaque.

Une dissolution aqueuse d'acide arsénieux donne : avec l'*azotate d'argent ammoniacal*, un précipité jaune ($2 AgO, AsO^3$); avec le *sulfate de cuivre ammoniacal*, un précipité verdâtre ($2 CuO, AsO^3$); avec un excès d'*eau de chaux*, un précipité blanc ($2 CaO, AsO^3$). Tous ces précipités sont très-solubles dans l'ammoniaque, le sel ammoniac et l'acide azotique.

La dissolution chlorhydrique de l'acide arsénieux précipite l'or du chlorure d'or à l'état métallique; d'après le poids de ce dernier, on calcule celui de l'acide arsénieux ($3 AsO^3 + 2 AuCl^3 + 6 HO = 3 AsO^5 + 2 Au + 6 HCl$).

L'acide arsénieux n'est pas précipité par un mélange de sel ammoniac, d'ammoniaque et de sulfate de soude.

Le *chromate de potasse* se colore en vert avec l'acide arsénieux, l'*hypermaganate de potasse* en brun, et il se forme de l'acide arsénique.

Lorsqu'on chauffe l'acide arsénieux, dissous dans un alcali caustique, avec *un peu* de sulfate de cuivre, on obtient un précipité de protoxyde de cuivre rouge ($AsO^3 + 4\ CuO = AsO^5 + 2\ Cu^2O$).

Dissous dans l'acide chlorhydrique, l'acide arsénieux produit, sur une lame de cuivre bien décapée, une tache métallique grise.

Lorsqu'on introduit dans un appareil de Marsh de l'acide arsénieux (l'acide arsénique également) avec du zinc et de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène arsénié (AsH^3), qui sent fort mauvais, qui brûle avec une flamme bleue, et se transforme en acide arsénieux et en eau. Si on interpose dans la flamme une surface froide de porcelaine, il s'y dépose, même s'il n'y a que des traces d'acide arsénieux, des taches brunes, gris d'acier ou presque noires, et brillantes, d'arsenic métallique ; ces taches disparaissent, si on les humecte avec une goutte d'une dissolution concentrée alcaline d'hypochlorite de soude, et se dissolvent dans une goutte d'acide azotique chaud, en se transformant en acide arsénieux ou arsénique. Si on ajoute à cette dissolution azotique une goutte d'azotate d'argent, et qu'on en approche, sans la toucher, un bâton de verre humecté d'ammoniaque, elle se colore en jaune (arsénite d'argent) ou en rouge-brique (arséniate d'argent). Les taches d'antimoine ne donnent pas cette réaction.

Lorsqu'on fait passer l'hydrogène arsénié par un tube peu fusible, étroit et effilé, et chauffé dans son milieu, il se dépose, au delà du point chauffé, sur les parois du tube, un miroir métallique d'arsenic; ce miroir, chauffé dans un courant d'hydrogène, se volatilise plus facilement que celui de l'antimoine, sans fondre d'abord en petits globules, et le gaz possède l'odeur d'ail. Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur un miroir d'arsenic chauffé, celui-ci se convertit en sulfure d'arsenic *jaune* très-volatil, mais que le gaz acide chlorhydrique ne décompose pas.

Lorsqu'on fait passer dans de l'acide azotique chaud et concentré un courant d'hydrogène arsénié, il se transforme en acide arsénique; l'hydrogène antimonié forme un précipité blanc d'acide antimonique, qui reste indissous après l'élimination de l'acide azotique libre et le traitement par l'eau bouillante ; la dissolution aqueuse manifeste les réactions de l'acide arsénique. — Fait-on

passer un courant d'hydrogène arsénié et antimonié dans une dissolution d'azotate d'argent, tout l'antimoine se précipite à l'état d'antimoniure d'argent (Ag^3Sb), tandis que l'arsenic reste en dissolution à l'état d'acide arsénieux ; par la neutralisation avec l'ammoniaque, on précipite de cette dissolution de l'arsénite d'argent jaune.

Le charbon incandescent réduit facilement les vapeurs d'acide arsénieux ($AsO^3 + 3\,C = As + 3\,CO$). A cet effet, on introduit dans le fond d'un tube étroit, fermé à l'une des extrémités, un peu d'acide arsénieux, on place par-dessus une petite couche (10 centimètres environ) de fragments de charbon fraîchement calciné, on chauffe horizontalement, sur une lampe à alcool, la partie du tube qui contient le charbon, jusqu'à ce qu'il soit incandescent ; puis on chauffe l'acide arsénieux, qui se décompose en passant à travers la couche de charbon ; l'arsenic vient se déposer à la partie plus froide du tube, en un anneau métallique brillant.

En chauffant l'acide arsénieux avec du cyanure de potassium, il se forme du cyanate de potasse, et l'arsenic se volatilise ($2\,AsO^3 + 3\,CyK = 2\,As + 3\,(CyO, KO)$).

Lorsqu'on chauffe un peu d'acide arsénieux avec une petite quantité d'acétate de potasse sec, il se dégage cette odeur particulière très-mauvaise de l'oxyde de cacodyle ($2\,C^4H^3O^3 + AsO^3 = C^4H^6OAs + 4\,CO^2$).

Lorsqu'on chauffe l'acide arsénieux ou un autre composé arsenical, mêlé même à une assez grande quantité de matières organiques, avec le sel marin et l'acide sulfurique en excès, dans un appareil distillatoire, il passe, à la distillation, du chlorure d'arsenic, que l'on décèle facilement, dans la dissolution aqueuse, à l'état d'acide arsénieux.

Lorsqu'on chauffe le sulfure d'arsenic avec le cyanure de potassium (ou mieux avec 12 parties d'une poudre bien sèche composée de 1 partie de cyanure et 3 parties de carbonate de soude), l'arsenic se sépare de l'etat métallique, et le soufre reste combiné à l'état de sulfocyanure ($2\,AsS^3 + 3\,KCy = 2\,As + 3\,CyKS^2$). Cette expérience, faite avec quelque précaution, permet de reconnaître de petites quantités d'arsenic ; voici comment on opère : On introduit

le mélange de sel, de sulfure d'arsenic, de cyanure de potassium et de carbonate de soude, dans un tube de verre qui a environ 30 centimètres de longueur et 10 à 12 centimètres de diamètre, et dont un des bouts est étiré en une longue pointe, étroite et ouverte. On met ce tube en commuuication avec un appareil à acide carbonique, qui dégage un courant de gaz lent (au moyen du marbre et de l'acide chlorhydrique), et desséché dans l'acide sulfurique. On chauffe d'abord le mélange très-doucement, pour en chasser l'humidité, puis on chauffe au rouge la partie du tube entre le mélange et la pointe, enfin on chauffe avec une seconde lampe le mélange lui-même; l'arsenic vient se déposer dans la pointe en un anneau métallique. Pour le succès de l'expérience, il importe que toute l'humidité soit chassée du mélange avant la fusion, et que le courant d'acide carbonique soit très-lent. — Le sulfure d'antimoine, dans les mêmes circonstances, ne donne pas d'anneau métallique.

b. L'*acide arsénique* est blanc, opaque, ou fraîchement fondu, vitreux; à la chaleur rouge, il se décompose en acide arsénieux et en oxygène; il tombe peu à peu en déliquescence à l'air, et est soluble dans 6 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante. La plupart des arséniates sont incolores et isomorphes avec les phosphates; les arséniates, insolubles dans l'eau, le sont dans l'acide chlorhydrique ou azotique.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite les dissolutions des arséniates acidulés par l'acide chlorhydrique que lentement à la température ordinaire (complétement seulement après vingt-quatre heures de contact), mais immédiatement, en chauffant à 60 ou 70° c. Le précipité est du quintisulfure d'arsenic (AsS^5), qui se comporte avec les dissolvants et les agents réducteurs comme le trisulfure (AsS^3).

Si on chauffe une dissolution d'un arséniate avec l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré manifeste dans la liqueur un précipité instantané de trisulfure d'arsenic (AsS^3), parce que l'acide arsénique a été réduit à l'état d'acide arsénieux ($AsO^5 + 2SO^2 = AsO^3 + 2SO^3$); cependant, pour la réduction complète, il faut que le traitement par l'acide sulfureux soit prolongé.

L'*azotate d'argent* donne, avec les arséniates neutres, un pré cipite rouge-brique ($3AgO, AsO^5$); le *sulfate de cuivre*, un précipité verdâtre ($3CuO, HO, AsO^5$); l'*eau de chaux*, un précipité blanc, facilement soluble dans l'acide azotique et dans les sels ammoniacaux.

Les *sels d'oxyde de fer* et *d'oxyde d'uranium* donnent des précipités jaunâtres; les *sels de plomb*, des précipités blancs, qui sont, par leur manière d'être, analogues aux phosphates correspondants.

Lorsqu'on chauffe l'acide arsénique ou un arséniate (même en petite quantité) avec un excès de molybdate d'ammoniaque et de l'acide azotique libre, la liqueur se colore en jaune, et il se dépose peu à peu un précipité jaune (voyez également *Acide phosphorique*).

Les arséniates solubles dans l'eau, additionnés d'ammoniaque et de sel ammoniac, donnent, avec le *sulfate de magnésie*, un précipité cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien ($2MgO, AzH^4O, AsO^5 + 12HO$), qui sert à reconnaître et à séparer l'acide arsénique de l'acide arsénieux, et aussi à la détermination de l'arsenic.

Lorsqu'on fait bouillir la dissolution d'un arséniate, acidulée avec l'acide chlorhydrique, avec de l'hyposulfite de soude, il se précipite du quintisulfure d'arsenic ($5(NaO, S^2O^2) + AsO^5 = 5(NaO, SO^3) + AsS^5$).

Dans l'appareil de Marsh, les arséniates dégagent également de l'hydrogène arsénié. — La recherche de l'arsenic est une des plus faciles de la chimie analytique. La volatilité de tous ses composés, leur facile réductibilité accompagnée de cette odeur particulière d'ail, le précipité occasionné par l'hydrogène sulfuré dans ses dissolutions acides, la formation de l'hydrogène arsénié lorsqu'on met un de ses composés oxygénés en contact avec le zinc et l'acide sulfurique, en fournissent les moyens.

Chauffe-t-on un composé arsenical quelconque sur le charbon (seul ou avec le cyanure de potassium et le carbonate de soude), dans la flamme intérieure du chalumeau, l'odeur caractéristique d'ail apparaît, et permet de reconnaître les plus petites traces d'arsenic.

C'est au moyen de l'hydrogène sulfuré qu'on sépare l'arsenic en dissolution acide (qu'il soit à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique) des oxydes des groupes précédents, et des oxydes de la 1re subdivision du 5e groupe, en traitant leurs sulfures ou leurs oxydes par le sulfhydrate d'ammoniaque ou le sulfure de potassium : le sulfure d'arsenic se dissout et est reprécipité de sa dissolution par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu. On peut complétement séparer l'arsenic de tous les métaux dont les sulfures ne sont pas volatils, en chauffant leurs sulfures ou leurs oxydes dans un courant de gaz sulfhydrique.

Caractères distinctifs de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique; leur séparation. L'acide arsénique est complétement précipité par un mélange de sel ammoniac, d'ammoniaque, et d'un sel soluble de magnésie; l'acide arsénieux ne l'est pas. Ce dernier se trouve-t-il dans la liqueur filtrée et acidulée, on le reconnaîtra au précipité jaune produit par l'hydrogène sulfuré. L'acide arsénieux réduit le perchlorure d'or; l'acide arsénique ne le réduit point.

On reconnaît l'acide arsénique dans les arséniates insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides (et qu'on ne peut pas précipiter à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien), en ajoutant de l'acétate de soude et *très-peu* de perchlorure de fer dans la dissolution préalablement neutralisée par l'ammoniaque Les précipités d'arséniate ammoniaco-magnésien et d'arséniate de fer se distinguent facilement des phosphates correspondants par leur réaction devant le chalumeau et dans l'appareil de Marsh.

Arsenic et étain. — On reconnaît facilement l'arsenic dans l'étain métallique avec l'appareil de Marsh, en chauffant le métal granulé avec l'acide chlorhydrique concentré, sans addition de zinc. Le sulfure d'arsenic mêlé au sulfure d'étain se reconnaît à l'odeur d'ail que répand le mélange lorsqu'on le chauffe sur un charbon avec le carbonate de soude et le cyanure de potassium; l'étain reste à l'état d'un grain métallique ductile sans auréole; ou bien on dissout les sulfures dans l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse, et, après avoir chassé par la chaleur l'excès de chlore, on porte la dissolution dans l'appareil de Marsh. On par-

vient à séparer très-bien l'arsenic de l'étain, en chauffant leurs sulfures ou leurs oxydes dans un courant d'hydrogène sulfuré : le sulfure d'arsenic se volatilise, et on le recueille dans l'ammoniaque ; le sulfure d'étain reste, et est converti en oxyde par la calcination à l'air. On précipite le sulfure d'arsenic dissout dans l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, et on le dose à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, après l'avoir redissous dans l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse.

Arsenic et antimoine. — L'odeur d'ail fait facilement reconnaître l'arsenic dans l'antimoine métallique devant le chalumeau. On réduit le sulfure d'antimoine avec le carbonate de soude et le cyanure de potassium. Pour l'essai du sulfure d'antimoine du commerce, on se sert du résidu qui reste après le traitement d'une quantité un peu grande de poudre fine par l'acide chlorhydrique. On peut enlever tout le sulfure d'arsenic aux sulfures fraîchement précipités par la digestion avec le carbonate d'ammoniaque ; le sulfure d'antimoine reste indissous. On peut même reconnaître les deux métaux l'un de l'autre dans l'appareil de Marsh. Une dissolution arsenicale qui contient de l'antimoine ne donne d'abord que des taches d'arsenic. De petites quantités d'antimoine dans les taches arsenicales n'empêchent pas leur dissolution avec l'hypochlorite de soude (*Comp.*, p. 54 et p. 61). On arrive à une séparation complète quantitative et qualitative, en l'absence de l'étain, par la voie suivante (outre celle indiquée p. 56) : on dissout les sulfures (l'alliage ou les oxydes) dans l'eau régale, ou mieux dans l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse; on ajoute de l'acide tartrique à la dissolution, puis de l'ammoniaque en excès ; enfin on précipite tout l'acide arsénique avec un sel soluble de magnésie; on lave le précipité avec une eau ammoniacale. On précipite l'antimoine de la liqueur filtrée et acidulée avec l'acide chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré.

Arsenic, antimoine et étain. — a. *Détermination qualitative.* Par une digestion avec le carbonate d'ammoniaque, on enlève tout l'arsenic (un peu d'étain se dissout également) au mélange des sulfures fraîchement précipités, et on essaye le sulfure d'arsenic, reprécipité de cette dissolution par l'acide chlorhydrique et un peu

d'hydrogène sulfuré en le réduisant avec le cyanure de potassium, dans un courant de gaz carbonique, ou bien dans l'appareil de Marsh, après avoir redissous dans peu d'eau régale. Le sulfure qui ne s'est pas dissous dans le carbonate d'ammoniaque est dissous dans l'acide chlorhydrique avec addition d'un peu de chlorate de potasse, et la dissolution versée dans un petit appareil de Marsh; l'étain est précipité à l'état de poudre métallique noire, que l'on débarrasse du zinc par lévigation; on le dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, et on le reconnaît avec le bichlorure de mercure ou l'hydrogène sulfuré. L'antimoine est reconnu aux taches laissées sur la porcelaine, taches que l'hypochlorite de soude ne dissout pas.

b. *Détermination quantitative.* On oxyde la combinaison par l'acide azotique, on évapore à siccité, et on fond le résidu dans le creuset d'argent avec un excès de soude caustique (environ 8 parties) et quelque peu d'azotate de soude. On ramollit ensuite la masse avec un peu d'eau, on ajoute un peu d'alcool, et on lave l'antimoniate de soude non dissous avec de l'alcool étendu, renfermant un peu de carbonate de soude. On précipite l'étain et l'arsenic de la liqueur filtrée et préalablement acidulée avec l'acide chlorhydrique, par l'hydrogène sufuré, et on sépare les deux sulfures comme il a été dit plus haut (p. 65); ou bien on sursature la liqueur filtrée avec l'acide azotique, on évapore à siccité, et on traite par l'eau; l'acide arsénique (que l'on dose à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien) se dissout, tandis qu'il reste de l'acide stannique indissous, qui renferme encore un peu d'acide arsénique. En les chauffant dans un courant de gaz sulfhydrique, on les sépare comme les sulfures.

Recherche de l'arsenic dans des cas de médecine légale. Le devoir du chimiste, dans les cas de médecine légale, consiste à présenter à l'autorité l'arsenic à l'état métallique, parce que sous cette forme il possède des qualités tellement caractéristiques qu'on ne peut pas le confondre avec un autre métal.

Avant d'entreprendre l'analyse chimique, on doit s'assurer si les matières de l'estomac et des intestins, ou les déjections, ne renferment pas de l'acide arsénieux indissous : pour cela, on exa-

mine avec soin des matières étendues dans des capsules en porcelaine, ou on les étend d'eau dans un grand bocal de verre, et on agite. Aperçoit-on des grains d'un blanc laiteux, possédant les propriétés de l'acide arsénieux (p. 60), on procède à la réduction sur le charbon (p. 62) ou dans l'appareil de Marsh. Lorsqu'on ne parvient pas à déceler l'arsenic par ces moyens mécaniques (ce qui arrive le plus souvent), on décompose et on dissout d'abord toutes les matières stomacales et intestinales, les matières vomies, les aliments, l'estomac, les intestins, etc.) (*). On sature complétement les matières semi-liquides, à chaud, par le chlore gazeux lavé, on chauffe ensuite jusqu'à l'ébullition, pour chasser l'excès de chlore, et on filtre sur du papier pur et lavé. On dissout l'estomac, les intestins et les autres organes, coupés en petits morceaux, à chaud, dans une lessive de potasse caustique, on sursature avec l'acide sulfurique étendu, et on traite la masse coagulée par le chlore gazeux. Ou bien, avec l'acide chlorhydrique étendu, on forme une bouillie avec les organes coupés, on chauffe au bain-marie, et on ajoute peu à peu de petites quantités de chlorate de potasse jusqu'à ce que la liqueur soit devenue jaune claire et fluide; on continue encore à chauffer pendant quelque temps, on filtre après refroidissement, et on lave la partie indissoute sur le filtre avec l'eau bouillante. On rapproche la liqueur au bain-marie jusqu'à environ 500 grammes. On sature la liqueur ainsi obtenue par du gaz sulfhydrique lavé, et on favorise la formation du précipité en chauffant pendant quelque temps à 60 ou 70°. On laisse déposer pendant vingt-quatre heures dans un vase fermé, on chasse alors l'excès d'hydrogène sulfuré à une douce température, on jette le précipité de sulfure d'arsenic sur un filtre, et, après l'avoir lavé, on le dissout dans aussi peu de potasse caustique que pos-

---

(*) Il est naturel que tous les réactifs qui serviront pour ces recherches auront été préalablement essayés, et seront exempts d'arsenic. La méthode la plus simple consiste à les essayer dans l'appareil de Marsh; pour cela on convertit par la fusion le chlorate de potasse en chlorure de potassium, le nitre et l'hydrate de potasse en sulfate, au moyen de l'acide sulfurique. — Il faut aussi prendre en considération que l'arsenic a aussi pu être introduit dans le corps par des médicaments (préparations d'antimoine et de phosphore, même par l'hydrate d'oxyde de fer).

sible. On chauffe cette dissolution alcaline avec de l'oxyde de bismuth pur, nouvellement précipité, pour lui enlever le soufre, on filtre de nouveau, et, après avoir sursaturé avec l'acide sulfurique étendu, on porte la liqueur dans l'appareil de Marsh; ou bien on fait digérer le précipité de sulfure d'arsenic et le filtre avec de l'acide azotique concentré (exempt de chlore) dans un grand creuset de porcelaine jusqu'à ce que le papier ait disparu, on neutralise avec le carbonate de soude, on évapore à siccité, et on chauffe la masse jusqu'à fusion. S'il y a un grand excès d'azotate de soude, la masse devient d'abord brune, puis noire, et enfin elle fond sans décrépitation en un liquide incolore (*). On chauffe la masse saline refroidie avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que *tout* l'acide azotique soit éliminé, et, après l'avoir dissoute dans peu d'eau bouillante, on la verse dans l'appareil de Marsh. L'appareil doit être muni d'un tube à entonnoir pour pouvoir verser la liqueur à essayer. Avant de la verser, l'appareil doit déjà dégager de l'hydrogène et continuer à en dégager; le tube à dégagement, peu fusible, doit être chauffé au rouge vers son milieu. Si, après avoir fonctionné ainsi pendant une heure, il ne s'est pas déposé de miroir métallique ni de taches possédant les propriétés indiquées p. 61, l'absence de l'arsenic est démontrée.

On peut encore opérer de la manière suivante : dans une cornue tubulée, on introduit les matières organiques à analyser avec environ leur poids de sel marin fondu; on adapte ensuite un tube à entonnoir, et on fait communiquer la cornue avec un récipient tubulé, dont le tube de dégagement plonge dans l'eau. On verse alors peu à peu de l'acide sulfurique concentré par le tube à entonnoir, jusqu'à ce tout le sel soit décomposé; et, lorsque tout boursouflement a cessé, on chauffe à l'ébullition. Après une distillation prolongée, tout l'arsenic a passé dans le récipient, dissous dans l'acide chlorhydrique à l'état d'acide arsénieux. On verse le produit de la distillation directement dans l'appareil de Marsh,

(*) Si on traite la masse fondue par l'eau, au lieu de la traiter par l'acide sulfurique, il reste de l'antimoniate de soude s'il y a de l'antimoine, de l'oxyde de cuivre noir s'il y a du cuivre.

ou bien on le précipite par l'hydrogène sulfuré, et on traite le sulfure d'arsenic comme précédemment.

Si on ne trouve point d'arsenic dans l'estomac et dans les intestins, il reste encore à analyser les matières des vomissements et les selles, ainsi que les organes riches en sang, le foie, la rate, les poumons, le cœur et les reins, et on opère comme il a été dit plus haut. Si la vessie renfermait de l'urine, on acidule celle-ci par l'acide chlorhydrique, et on sature avec l'hydrogène sulfuré.

4. **Oxydes de l'or.** — *Protoxyde d'or*, AuO, et *oxyde d'or*, AuO^3. — L'or ne se trouve qu'à l'état natif; son meilleur dissolvant est l'eau régale; la dissolution le renferme à l'état de chlorure, $AuCl^3$, correspondant à l'oxyde. L'or ne se dissout que très-lentement dans l'acide azotique.

L'*hydrogène sulfuré* précipite des dissolutions froides du chlorure d'or, du sulfure, AuS^3, noir, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et l'eau régale, insoluble dans l'acide azotique.

Les *alcalis caustiques* fixes ne précipitent le chlorure d'or qu'incomplétement; l'*ammoniaque* détermine un dépôt d'or fulminant rougeâtre (AuO^3, $2\,AzH^3$).

La plupart des métaux, même le mercure, l'argent et le platine, précipitent l'or à l'état métallique de ses dissolutions exemptes d'acide azotique; cette réduction est encore plus facile avec les *protosels de fer*, avec l'*acide arsénieux* et le *protochlorure d'antimoine*, dissous dans l'acide chlorhydrique, avec l'*acide sulfureux*, avec les lessives caustiques *sucrées*, avec l'*acide oxalique*, et beaucoup d'autres combinaisons organiques (*). Le précipité est en général une poudre brune ou rouge-pourpre, qui, par le frottement avec un corps dur, prend l'éclat de l'or. Le *protochlorure d'étain*, contenant du *bichlorure*, produit, dans les dissolutions même étendues, une coloration pourpre et un précipité pourpre pulvérulent, connu sous le nom de *pourpre de Cassius;* le précipité frais se dissout dans l'ammoniaque avec la couleur poupre, mais

(*) ($AuCl^3 + 6\,(FeO, SO^3) = Au + 2\,(Fe^2O^3, 3\,SO^3) + Fe^2Cl^3$. — $AuCl^3 + 3\,C^2O^3 + 3\,HO = Au + 6\,CO^2 + 3\,HCl$).

il est insolube dans l'acide chlorhydrique. — Avec le borax et le carbonate de soude, les combinaisons d'or donnent sur le charbon un grain métallique jaune, brillant et ductile.

L'or est très-facile à reconnaître; sa réduction à l'état métallique, par le sulfate de protoxyde de fer, l'acide oxalique, l'acide arsénieux, etc. (*même en présence de presque tous les autres oxydes métalliques*), sert à le reconnaître et à le déterminer. Pour retirer l'or des minerais pauvres de ce métal, on les fait digérer avec l'eau de chlore, ou une dissolution de chlorure de chaux et un peu d'acide chlorhydrique, et on précipite de la dissolution évaporée, l'or, par l'acide arsénieux.

En traitant les monnaies d'argent par l'acide azotique, l'or, si elles en renfermaient, reste indissous à l'état d'une poudre noire; on le sépare également de l'argent et du cuivre en chauffant avec de l'acide sulfurique.

5. **Oxydes du platine.** — *Protoxyde de platine,* PtO, et *oxyde de platine*, PtO^2. — Le platine se trouve à l'état natif dans les minerais de platine; les monnaies d'argent courantes renferment environ $1/_{100000}$ de platine, qui reste indissous avec l'or et un peu d'argent, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique concentré. Le seul dissolvant du platine est l'eau régale; la dissolution renferme le chlorure, $PtCl^2$, correspondant à l'oxyde; sa couleur est rouge brune.

Avec le *sel ammoniac* et le *chlorure de potassium,* cette dissolution donne des précipités oranges cristallins de chlorure double de platine et d'ammoniaque, AzH^4Cl, $PtCl^2$, et de chlorure double de platine et de potassium, KCl, $PtCl^2$, précipités qui sont presque insolubles dans l'alcool, et servent par conséquent à précipiter le platine de ses dissolvants, et à reconnaître et à déterminer l'ammoniaque et la potasse (voy. p. 2 et 4). Le chlorure double de platine et d'ammoniaque laisse, après la calcination, du platine pur spongieux; le chlorure double de platine et de potassium n'est décomposé au point que l'eau ne dissolve que le chlorure de potassium, et laisse le platine indissous que lorsqu'on le chauffe avec l'acide oxalique ou dans un courant d'hydrogène.

L'hydrogène sulfuré précipite lentement de la dissolution de chlorure de platine, du sulfure de platine, PtS^2, brun noirâtre, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans l'eau régale, insoluble dans l'acide azotique.

Le *protochlorure d'étain* manifeste une coloration rouge brune foncée.

La chaleur décompose le chlorure de platine en protochlorure, PtCl, brun foncé, avec dégagement de chlore ; l'ammoniaque précipite de la dissolution chlorhydrique du protochlorure, du protochlorure de platine ammoniacal vert ($PtCl$, AzH^3).

Le minerai de platine renferme environ **74** à **86** % de platine, à côté du palladium, du rhodium, de l'iridium, de l'osmium, du ruthénium, du fer, du cuivre, quelquefois aussi de l'argent et du plomb; il est mêlé à des grains d'osmium, d'iridium, d'or, de fer magnétique, titané, chromé, du spinelle, etc. Pour obtenir le platine, on traite le minerai d'abord par l'acide chlorhydrique pour le débarrasser du fer, puis par l'eau régale, qui dissout le platine, avec de l'or, du palladium, un peu d'iridium, etc. Après avoir chassé l'excès d'acide, on précipite le platine par le sel ammoniac, ou bien on ajoute, à la dissolution, de la chaux en excès dans l'obscurité ; tous ces oxydes métalliques sont précipités, le platine excepté. Au moyen d'une lame de zinc, on précipite le platine de la liqueur filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique, et enfin on redissout le platine dans l'eau régale, après l'avoir débarrassé du zinc par une digestion dans l'acide chlorhydrique. — On traite la partie du minerai insoluble dans les acides, comme il est dit dans le paragraphe suivant.

6. [**Oxydes de l'iridium.**] — L'*oxyde d'iridium*, IrO^2, est le plus important des quatre oxydes de ce métal, qui se trouve toujours dans les minerais de platine. L'iridium ne se dissout dans l'eau régale qne lorsqu'il est allié au platine. En fondant le métal avec l'azotate de potasse, ou l'hydrate de potasse et le chlorate de potasse, il se forme du sesqui-oxyde d'iridium noir, qui se dissout, dans l'eau régale, à l'état de deutochlorure, $IrCl^2$, d'un rouge très-foncé. La dissolution concentrée de ce chlorure donne,

avec le chlorhydrate d'ammoniaque, un précipité brun foncé de chlorure ammoniaco-iridique, AzH^4Cl, $IrCl^2$; le sulfate de protoxyde de fer, l'acide oxalique, le protochlorure d'étain et l'hydrogène sulfuré, la décolorent en donnant naissance à un protosel; l'hydrogène sulfuré produit alors lentement un précipité brun. L'azotate d'argent donne d'abord un précipité bleu-indigo, mais qui se décolore peu à peu.

Pour retirer le métal de l'iridium osmié, partie du minerai de platine insoluble dans l'eau régale, on le réduit en poudre fine, et on le calcine, mélangé avec partie égale de sel marin décrépité, dans un courant de chlore humide; la plus grande partie de l'osmium passe à l'état d'acide dans le récipient renfermant de l'alcool, et il reste du chlorure irido-sodique, qui se dissout dans l'eau chaude. Après l'addition d'acide azotique concentré à la solution rouge foncé, on en sépare l'acide osmique par la distillation, on précipite du résidu concentré la plus grande partie de l'iridium avec le sel ammoniac, et on évapore le reste de la dissolution avec un excès de carbonate de soude. On calcine légèrement la masse, et on la traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante; il reste de l'oxyde d'iridium intermédiaire noir, que l'on réduit en le chauffant doucement dans un courant d'hydrogène; l'iridiun réduit est alors débarrassé de la soude par l'eau, et du fer par l'acide chlorhydrique.

Pour la réduction de l'osmium, on chauffe sa dissolution avec l'acide formique, ou on l'évapore avec de l'ammoniaque et du sel ammoniac, et on chauffe la masse desséchée dans une cornue où il ne reste que de l'osmium.

Pour obtenir le *ruthénium,* ou ajoute un peu d'ammoniaque à la dissolution aqueuse de la masse calcinée dans le courant de chlore, et on chauffe; il se sépare de l'oxyde de ruthénium, de l'oxyde d'osmium, et de l'oxyde d'iridium que l'on distille d'abord avec de l'eau régale pour séparer l'osmium de l'état d'acide osmique; puis, après avoir évaporé à siccité, on les calcine avec de l'hydrate de potasse et du salpêtre. En traitant par l'eau, il se dissout du ruthéniate de potasse, et l'iridium reste à l'état de sesqui-oxyde. En

neutralisant avec précaution du ruthéniate de potasse par l'acide azotique, il se précipite de l'oxyde de ruthénium noir. — Ou bien on fond l'iridium osmié avec un mélange de partie égale d'hydrate de potasse et de chlorate de potasse, et on traite la masse par l'eau; le sesqui-oxyde d'iridium reste indissous, la dissolution renferme de l'osmiate et du ruthéniate de potasse.

Pour découvrir le rhodium dans l'iridium, on le fond d'une manière continue avec du sulfate acide de potasse, on traite par l'eau, et on précipite la liqueur bouillie avec l'acide chlorhydrique par la potasse; le précipité est de l'hydrate d'oxyde brun, que l'on réduit par la calcination dans un courant d'hydrogène.

7. [**Oxydes du tungstène.** — *Oxyde de tungstène,* WO^2, et *acide tungstique,* WO^3.] — Le tungstène se trouve dans le wolfram (FeO, MnO) WO^3 et le tungstein, CaO, WO^3. L'acide tungstique anhydre est jaune; hydraté, il est blanc, presque insoluble dans les acides. Ses combinaisons avec les alcalis sont solubles dans l'eau, celles avec la plupart des autres oxydes métalliques insolubles. Lorsqu'on chauffe l'acide tungstique dans un courant d'hydrogène, ou le tungstate de potasse avec le sel ammoniac, il se produit de l'oxyde brun ou noir, WO^2, insoluble dans les acides. Lorsqu'on met en contact l'acide tungstique ou un tungstate avec le zinc et l'un des acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique ou acétique, il se forme du tungstate de tungstène bleu. Les acides précipitent de la dissolution d'un tungstate, additionné de sulfhydrate d'ammoniaque, du sulfure de tungstène, WS^3, brun, et la liqueur surnageante est généralement colorée en bleu par suite de la réduction partielle de l'acide tungstique.

Les oxydes du tungstène purs colorent la perle du sel de phosphore, dans la flamme intérieure, en beau bleu, qui disparaît dans la flamme extérieure; lorsqu'ils contiennent du fer, la perle devient rouge de sang. Les oxydes ferrifères donnent aussi un verre bleu ou vert avec l'étain. L'acide tungstique donne, avec le borax, dans la flamme extérieure, un verre incolore; dans la flamme intérieure, un verre jaune. Par la calcination à l'air ou avec l'acide

azotique, les oxydes inférieurs se transforment en acide tungstique; ils fournissent sur le charbon, avec le cyanure de potassium et le carbonate de soude, une poudre métallique grise.

On reconnaît facilement les tungstates à leur manière d'être avec les acides. Lorsqu'on traite du wolfram ou du tungstène en poudre fine par l'acide chlorhydrique concentré, additionné de quelque peu d'acide azotique, il reste de l'acide tungstique jaune indissous, mais qui se dissout facilement dans l'ammoniaque, et prend, avec le zinc et l'acide chlorhydrique, une coloration bleue.

Pour l'analyse du wolfram ou de tout autre tungstate insoluble, on digère la substance, réduite en poudre très-fine, avec l'eau régale jusqu'à complète décomposition; on évapore à siccité au bain-marie, on traite par l'eau acidulée, et on lave l'acide tungstique avec l'alcool. L'acide tungstique, ainsi obtenu, laisse, lorsqu'on le traite par l'ammoniaque, un résidu d'acide niobique, qu'on sépare par la filtration. La dissolution évaporée, calcinée à l'air, donne de l'acide tungstique. — Ou bien on fait fondre 3 parties du minéral obtenu par lévigation avec 2 parties de carbonate de potasse et $\frac{1}{2}$ partie de salpêtre dans un creuset de platine, on traite la masse par l'eau, et, de la dissolution presque neutralisée avec l'acide azotique, on précipite l'acide tungstique par le proto-azotate de mercure additionné de quelques gouttes d'ammoniaque. Le précipité lavé donne, après la calcination, de l'acide tungstique. — On peut aussi décomposer les tungstates avec l'acide sulfurique concentré ou le sulfate acide de potasse.

8. [**Oxydes du molybdène.** — *Protoxyde de molybdène,* MoO; *oxyde de molybdène,* MoO^2, et *acide molybdique,* MoO^3.] — Le molybdène se trouve à l'état de sulfure de molybdène, MoS^2, et à l'état de plomb molybdaté, PbO, MoO^3. — Les sels du protoxyde et de l'oxyde se dissolvent dans l'eau et les acides avec une couleur noire ou rouge-brune, passant au bleu à l'air. Les deux donnent, avec l'ammoniaque et les alcalis fixes, des précipités bruns, insolubles dans un excès, solubles dans le carbonate d'ammoniaque. Les oxydes inférieurs, ainsi que le sulfure, se trans-

forment, par la calcination à l'air, en acide molybdique. Cet acide est une poudre blanche, devenant jaune-citron par la chaleur, et est fusible à la chaleur rouge. Les molybdates alcalins sont solubles dans l'eau; l'acide chlorhydrique en précipite de l'acide molybdique, qui se redissout dans un excès d'acide chlorhydrique. Le zinc produit, dans cette dissolution, d'abord une coloration bleue, puis verte, enfin un précipité noir de protoxyde. Tous les oxydes du molybdène, en dissolution acide, donnent peu à peu, avec un excès d'hydrogène sulfuré, un précipité brun de sulfure, tandis que la liqueur surnageante reste bleue ou verte. Le même précipité se forme lorsqu'on acidule, avec l'acide chlorhydrique, la dissolution aqueuse d'un molybdate, à laquelle on a ajouté du sulfhydrate d'ammoniaque, ou que l'on a saturé avec l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on ajoute d'abord à une dissolution de molybdate d'ammoniaque une petite quantité d'un phosphate ou d'un arséniate, puis un excès d'acide azotique et qu'on chauffe, la liqueur prend une coloration jaune, et il se dépose un précipité de la même couleur (voyez *Acide phosphorique*). Tous les oxydes du molybdène donnent, dans la flamme intérieure du chalumeau, avec le sel de phosphore, une perle d'un beau vert; avec le borax, une perle brune; dans la flamme extérieure, ces perles deviennent vert jaunâtre, jaunes ou presque incolores.

Le sulfure de molybdène, calciné dans un creuset incliné, se transforme en acide molybdique, que l'on dissout au moyen de l'ammoniaque étendue. Pour retirer l'acide molybdique du plomb molybdaté, on chauffe le minerai réduit en poudre fine et préalablement traité par l'acide chlorhydrique étendu, pour le débarrasser du carbonate de zinc, de la chaux et du protoxyde de fer, avec 1 $^1/_4$ partie d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'il soit devenu complétement blanc, et que l'acide sulfurique commence à s'évaporer; on ajoute, après le refroidissement, beaucoup d'eau, et on évapore la liqueur filtrée dans une capsule en porcelaine, après avoir ajouté un peu d'acide azotique, et en agitant jusqu'à ce que l'acide sulfurique recommence à s'évaporer; l'acide molybdique se dépose, et après l'avoir bien lavé, et en dernier lieu avec de l'eau

acidulée avec l'acide azotique, il est pur et privé d'acide phosphorique. — Ou bien on décompose le minerai, traité d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, en le chauffant avec l'acide chlorhydrique concentré; on traite la masse desséchée par l'ammoniaque, et on évapore la liqueur filtrée jusqu'à cristallisation; ou on l'évapore à siccité avec de l'acide azotique, et on traite par l'eau, qui laisse l'acide molybdique indissous. — Ou bien on fond le minerai avec partie égale de flux noir, on traite la masse par l'eau, et on évapore à siccité après avoir sursaturé avec l'acide azotique. On enlève l'azotate de soude par l'eau, et l'acide molybdique reste indissous.

Pour l'analyse, on précipite la dissolution de l'acide molybdique dans l'ammoniaque étendue par le protonitrate de mercure, et on chauffe dans un courant d'hydrogène le précipité lavé avec une dissolution très-étendue de proto-azotate de mercure; le résidu est de l'oxyde de molybdène, MoO^2.

9. [**Oxydes du tellure.** — *Acide tellureux,* TeO^2, et *acide tellurique,* TeO^3.] — Le tellure se trouve à l'état natif ou en combinaison avec le soufre, l'or, l'argent, le bismuth, le plomb. — Le tellure est très-fusible; chauffé à l'air, il brûle avec une flamme bleuâtre en formant des vapeurs blanches, d'une odeur légèrement acide. L'acide sulfurique concentré prend une belle couleur rouge-améthyste lorsqu'on le met en contact avec le tellure à la température ordinaire.

L'*acide tellureux* se forme par la dissolution du métal dans l'acide azotique; l'*acide tellurique* par la fusion de l'acide tellureux avec l'azotate de potasse. Les deux sont réduits à l'état de tellurure de potassium lorsqu'on les calcine avec du carbonate de potasse et du charbon. Le tellurure noircit une lame d'argent, dégage, avec les acides, de l'hydrogène telluré, HTe, d'une odeur semblable à celle de l'hydrogène sulfuré, et se dissout dans l'eau avec une couleur rouge de vin.

Les dissolutions de l'acide tellureux, dans les acides, sont précipitées en blanc par l'eau; les *alcalis caustiques* et *carbonatés* en

précipitent de l'hydrate blanc, soluble dans un excès; l'*hydrogène sulfuré* précipite du sulfure de tellure, TeS^2, brun-noir, très-soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque; l'*acide sulfureux* (ainsi que le protochlorure d'étain et le zinc) précipite du tellure pulvérulent noir; le premier à la chaleur de l'ébullition, et d'autant plus complétement que la solution est plus concentrée. L'acide *tellurique* se transforme, par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, en acide tellureux, et du chlore devient libre. — Les composés du tellure sont facilement réduits à l'état métallique avec auréole blanche, lorsqu'on les chauffe sur le charbon dans la flamme intérieure du chalumeau. Chauffe-t-on un tellurure dans un tube de verre ouvert, il se sublime de l'acide tellureux blanc, fusible en gouttelettes incolores.

Pour retirer le métal des minerais de tellure, qui renferment de l'or, du plomb et de l'argent, après l'élimination de tous les corps solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, on traite le minerai par l'eau régale, en employant aussi peu d'acide azotique que possible; on ajoute à la masse, devenue blanche, un peu d'acide sulfurique (pour précipiter tout le plomb), un peu d'acide tartrique (pour empêcher la précipitation de l'acide tellureux) et le double de son volume d'eau, et on précipite de la liqueur filtrée: l'or, par le sulfate de protoxyde de fer; ensuite de la liqueur concentrée, le tellure, par le sulfate de potasse. — Ou bien on ajoute peu à peu un mélange de 1 partie de minerai purifié, et de 2 parties de sulfate acide de potasse, à 6 parties de sulfate acide de potasse en fusion dans un creuset de Hesse; on décante de l'or la masse devenue blanche, on la traite par de l'eau acidulée avec l'acide sulfurique, et on précipite de la liqueur filtrée: d'abord l'argent par l'acide chlorhydrique, puis le tellure par l'acide sulfureux. — On calcine pendant une heure le bismuth telluré avec 3 parties de flux noir, dans un creuset couvert, et on traite la masse par l'eau bouillie; la dissolution rouge foncée, exposée à l'air, laisse déposer, par le repos, tout le tellure.

10. [**Oxydes du sélénium.** — *Acide sélénieux*, SeO^2, et

acide sélénique, SeO^3.] — Le sélénium se rencontre en combinaison avec le plomb, le fer, le cuivre, le mercure, l'argent, dans quelques pyrites de soufre et de cuivre, et passe de là dans l'acide sulfurique. Le sélénium est rouge-brun, d'une cassure d'un gris de plomb foncé, très-fusible, brûlant à l'air avec une flamme rouge bleuâtre, en se convertissant en acide sélénieux et en oxyde de sélénium; ce dernier répand une odeur pénétrante de radis.

L'acide sélénieux se forme en traitant le sélénium par l'acide azotique ou l'eau régale; il est soluble dans l'eau et cristallisable. L'*hydrogène sulfuré* précipite, de sa dissolution, du sulfure de sélénium, SeS^2, orange, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. L'*acide sulfureux* précipite, surtout par la chaleur, du sélénium pulvérulent, d'abord rouge, puis gris ($SeO^2 + 2SO^2 = Se + 2SO^3$). Le zinc et le fer en réduisent également du sélénium rouge. — L'*acide sélénique* se forme par la calcination du sélénium ou de l'acide sélénieux avec l'azotate de potasse. Les sels ont beaucoup d'analogie avec les sulfates; en les faisant bouillir avec l'acide chlorhydrique, ils dégagent du chlore, et donnent de l'acide sélénieux qu'on précipite avec l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré. —Tous les composés du sélénium dégagent, avec le carbonate de soude sur le charbon, l'odeur caractéristique de radis, et laissent un résidu qui noircit l'argent, et donne, avec les acides, de l'hydrogène sélénié. Les sélénites et les séléniates forment un sublimé de sélénium, calcinés avec le sel ammoniac, et les séléniures, en les chauffant dans un tube de verre ouvert.

Le limon de sélénium renferme, outre le sélénium, du séléniure de mercure, des sélénites, des séléniates, du sulfate de plomb, de la silice, etc. Pour en retirer le sélénium, on le mêle avec $\frac{1}{4}$ de nitre, et on chauffe avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit éliminé, et on fait bouillir la liqueur filtrée avec du sel marin. On précipite le sélénium de la liqueur refroidie et décantée, en y faisant passer un courant d'acide sulfureux, et en chauffant peu à peu jusqu'à l'ébullition. Le sélénium ainsi obtenu abandonne, par la distillation, de petites quantités de plomb, de cuivre et de fer, à l'état de séléniure.

On le débarrasse du mercure par la redissolution dans l'eau régale, saturation, par le carbonate de soude, de la liqueur privée d'acide azotique, et calcination de la masse saline desséchée. On fait bouillir la dissolution de cette dernière avec l'acide chlorhydrique, et on précipite le sélénium avec l'acide sulfureux.

DEUXIÈME DIVISION.

MÉTALLOIDES ET LEURS COMPOSÉS LES PLUS IMPORTANTS.

1. **Acides du soufre.** — On trouve le soufre à l'état natif; à l'état d'hydrogène sulfuré dans les eaux sulfureuses, à l'état de sulfures métalliques dans les blendes, les pyrites, ou à l'état de sulfate combiné à un grand nombre d'oxydes.

a. *Acide sulfhydrique,* SH (et *sulfures*). — L'acide sulfhydrique est un gaz incolore, d'une odeur désagréable d'œufs pourris, qui brûle avec une flamme bleue; l'eau froide en absorbe environ 3 volumes. L'acide sulfhydrique, ou hydrogène sulfuré, se décompose avec la plupart des oxydes métalliques soit à une température élevée, soit en dissolution aqueuse, en eau et en sulfure, souvent d'une couleur caractéristique. Les sulfures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, les sulfures métalliques y sont insolubles. Chauffés à l'abri de l'air, peu de sulfures perdent leur soufre (sulfures d'or, de platine); quelques sulfures sulfurés (bisulfure de fer, quintisulfure d'antimoine, etc.) abandonnent dans ce cas une partie de leur soufre; calcinés à l'air, tous les sulfures donnent naissance à du gaz acide sulfureux; quelques-uns laissent, après cette opération, du métal (argent), d'autres de l'oxyde (étain, antimoine, bismuth, molybdène), enfin d'autres du sulfate (les sulfures alcalins et alcalino-terreux, le sulfure de cuivre, le sulfure de plomb, etc.). Quelques sulfures se dissolvent dans l'acide chlorhydrique étendu en dégageant de l'acide sulfhydrique (sulfures alcalins et alcalino-terreux, sulfures de fer, de manganèse, de zinc, d'uranium), d'autres sulfures exigent de l'acide concentré (sulfures de nickel, de cobalt, d'antimoine, de plomb), et d'autres encore sont insolubles, même dans l'acide concentré (sulfures d'arsenic, de cuivre, de mercure, d'or, de platine, etc.). Tous les sulfures sont décomposés par la digestion avec l'acide

azotique concentré, ou l'eau régale, ou l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse; il se forme de l'acide sulfurique, de l'oxyde ou du chlorure, et, si l'acide agissant n'est pas trop concentré ou si son action n'est pas assez prolongée, il se sépare aussi du soufre. L'acide azotique pur ne décompose pas le sulfure de mercure, mais l'eau régale facilement; l'acide azotique transforme le sulfure de plomb en sulfate de plomb, le sulfure d'étain en acide stannique, le sulfure d'antimoine en acide antimonique.

Tous les sulfures chauffés dans un courant de chlore se transforment en chlorure métallique et en chlorure de soufre.

Parmi les sulfures solubles dans l'eau, on distingue les monosulfures (KS, NaS, AzH^4S, BaS), les sulfures hydrosulfurés (KS, HS, AzH^4S, HS, etc.), et les polysulfures (KS^5, AzH^4S^5, etc.). Les dissolutions aqueuses des deux premières espèces sont incolores, et dégagent avec les acides de l'hydrogène sulfuré, sans dépôt de soufre; celles de la dernière catégorie sont jaunes ou brunâtres et dégagent avec les acides de l'hydrogène sulfuré, et déposent en même temps du soufre. Les monosulfures solubles donnent avec le sulfate neutre de manganèse un précipité de sulfure de manganèse sans dégagement d'hydrogène sulfuré; les sulfures hydrosulfurés dégagent dans cette réaction le second atome de soufre à l'état d'acide sulfhydrique.

Tous les sulfures solubles et beaucoup de sulfures insolubles dans l'eau se décomposent rapidement à l'air en absorbant de l'oxygène. Les dissolutions incolores des monosulfures se colorent d'abord en jaune, en formant du quintisulfure ($5KS + 4O = KS^5 + 4KO$), puis il se forme de l'hyposulfite alcalin ($KS^5, 4KO + 6O = 5(KO, SO)$), et enfin, en absorbant encore plus d'oxygène, il résulte du sulfite et du sulfate. Les sulfures hydrosulfurés se transforment, par l'oxydation, seulement en hyposulfites $4(KS, HS + 4O = KO, S^2O^2 + HO)$; les dissolutions des quintisulfures se décolorent peu à peu à l'air, déposent du soufre (s'il n'y a pas d'alcali libre), et se transforment en hyposulfites ($KS^5 + 3O = KO, S^2O^2 + 3S$). La dissolution de l'hydrogène sulfuré perd son odeur à l'air et dépose du soufre ($SH + O = HO + S$).

On reconnaît la présence de l'hydrogène sulfuré ou d'un sulfure soluble, en dissolution neutre, acide ou alcaline, au précipité noir

de sulfure de plomb que produisent les dissolutions plombiques. Dans le dégagement d'un gaz ou d'un mélange de gaz, on décèle les moindres quantités d'acide sulfhydrique au moyen d'un papier imbibé d'une dissolution d'acétate de plomb; le papier devient noir ou se recouvre d'une pellicule brillante brune de sulfure de plomb. Le gaz sulfhydrique est totalement absorbé par une lessive de potasse ou par l'ammoniaque. Le ***nitroprussiate de soude*** ne produit pas de coloration dans l'eau hydrosulfurée ou les liqueurs hydrosulfurées acides; mais on reconnaît les moindres traces d'un sulfure soluble, même en présence de l'acide sulfhydrique libre, à la magnifique couleur bleue, puis pourpre, que produit ce réactif; cette coloration n'est que passagère. C'est le meilleur moyen de reconnaître si un liquide renferme un sulfure soluble à côté de l'hydrogène sulfuré libre. La coloration ne se produit pas instantanément, si la liqueur est très-étendue.

Une dissolution alcoolique d'iode (ou mieux, une dissolution aqueuse de l'iode dans l'iodure de potassium) se transforme instantanément avec l'hydrogène sulfuré en acide iodhydrique et en soufre qui rend la liqueur laiteuse ($I + HS = HI + S$). Si, pour cela, on prend une dissolution d'iode titrée, et si on ajoute à la liqueur à essayer un peu d'empois d'amidon, on reconnaît facilement le moment où tout l'acide sulfhydrique est décomposé, lorsque la liqueur commence à se colorer en bleu. On calcule la quantité d'hydrogène sulfuré d'après la quantité de dissolution d'iode employée. Les sulfures solubles se comportent de même avec l'iode. Pour cet essai, on neutralise d'abord les liqueurs alcalines avec l'acide acétique. Le ***chlore***, le ***brome***, ainsi que les ***acides sulfureux***, ***hypochloreux*** et ***azoteux***, l'***acide iodique***, ***chromique***, les ***protosels de fer***, etc., décomposent aussi l'acide sulfhydrique en séparant du soufre, et en formant en général un peu d'acide sulfurique. (Pour la recherche des sulfures devant le chalumeau, voy. p. 90.)

b. ***Acide sulfurique.*** — L'acide sulfurique anhydre (SO^3) a l'apparence de l'amiante et répand à l'air des vapeurs blanches étouffantes; son hydrate (SO^3, HO) est oléagineux, bout vers 327°, et est d'une causticité acide. Les deux se mêlent à l'eau en dégageant

beaucoup de chaleur. L'acide sulfurique montre la plus grande affinité pour les bases, et sert pour cette raison à séparer tous les autres acides de leurs combinaisons salines. Les sulfates neutres et acides sont presque tous solubles dans l'eau; les sulfates basiques y sont insolubles, mais solubles dans les acides. Le sulfate de chaux est peu soluble dans l'eau (dans 500 parties); moins solubles encore sont le sulfate de strontiane (dans 9,000 parties) et le sulfate de plomb (dans 22,000 parties), et presque tout à fait insoluble est le sulfate de baryte. Pour la détermination sûre et le dosage de l'acide sulfurique dans les combinaisons solubles dans l'eau ou les acides, on ajoute à la liqueur à analyser, acidulée préalablement avec l'acide chlorhydrique, une dissolution de ***chlorure de baryum*** ou d'***azôtate de baryte.*** Le précipité de sulfate de baryte (BaO, SO^3) qui se forme est blanc, pulvérulent, et un peu soluble dans l'acide azotique ou chlorhydrique concentrés. Lorsqu'on fait cette réaction, il faut faire attention que la liqueur ne renferme pas trop d'acide azotique ou chlorhydrique libres, parce que le chlorure de baryum et encore plus l'azotate de baryte sont insolubles ou peu solubles dans les liqueurs très-acides. Le précipité de ces sels se dissout facilement dans l'eau, et le sulfate de baryte reste indissous, même dans de grandes quantités d'eau. Pour la recherche de petites quantités d'acide sulfurique, il est bon de laisser reposer quelque temps le liquide additionné du sel de baryte. En présence de l'acide azotique libre ou d'un azotate, le sulfate de baryte entraîne en général de l'azotate de baryte avec lui, et que l'on ne peut pas séparer par des lavages à l'eau. Il faut, pour la détermination quantitative, calciner le précipité, le traiter par l'acide chlorhydrique et le laver de nouveau. Si l'on filtre la liqueur renfermant du sulfate de baryte fraîchement précipité, elle passe trouble; mais elle filtre claire, si on a fait bouillir la liqueur acide quelques instants avec le précipité.

Les sulfates sont insolubles dans l'alcool; la chaux, la stron tiane et l'oxyde de plomb, sont complétement précipités par l'acide sulfurique en présence de l'alcool; le sulfate de plomb est plus insoluble dans l'eau acidulée d'acide sulfurique (dans 36,500 parties) que dans l'eau pure. Les sulfates des alcalis fixes, alcalino-

terreux et de plomb, ne sont pas décomposés par la calcination; tous les autres sulfates le sont, et, selon l'espèce de la base, il s'échappe en partie de l'acide sulfurique, en partie de l'acide sulfureux et de l'oxygène. Tous les sulfates sont décomposés par la calcination avec le charbon, les sulfates alcalins et alcalino-terreux se transforment en sulfures solubles, les autres sulfates dégagent de l'acide sulfureux. — Les sulfates insolubles dans l'eau et les acides sont décomposés complétement par la fusion avec les carbonates alcalins, et le plus souvent, en partie seulement, par l'ébullition avec une dissolution concentrée de ces mêmes carbonates (exemple : $BaO, SO^3 + NaO, CO^2 = BaO, CO^2 + NaO, SO^3$). Si l'on traite la masse fondue par l'eau bouillante (non pas par les acides), qu'on filtre et qu'on sature la liqueur filtrée avec l'acide chlorhydrique, on peut facilement déterminer l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. Le résidu renferme, à l'état de carbonate, la base qui était combinée à l'acide sulfurique. (Pour la recherche de l'acide sulfurique devant le chalumeau, voy. p. 90.)

Le séléniate de baryte est décomposé par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré en acide sélénieux avec dégagement de chlore, et par la calcination dans un courant d'hydrogène en séléniure de baryum soluble dans l'acide chlorhydrique. Le sulfate de baryte, dans les mêmes circonstances, n'éprouve pas de décomposition.

c. *Acide sulfureux*, SO^2. — L'acide sulfureux se forme par la combustion du soufre, par le grillage de sulfures métalliques, par la désoxydation de l'acide sulfurique au moyen du charbon, de composés organiques ou de quelques métaux, etc.; à la température ordinaire, il est gazeux, facilement absorbé par l'eau, d'une odeur piquante et désagréable. Parmi les sulfites neutres, les sulfites alcalins seuls sont solubles dans l'eau; les sulfites insolubles dans l'eau se dissolvent facilement dans l'acide sulfureux ou l'acide chlorhydrique; ces dissolutions absorbent lentement l'oxygène de l'air et forment de l'acide sulfurique. Chauffés avec l'acide azotique concentré, le chlore, l'acide hypochloreux ou l'iode, ils se transforment rapidement en sulfates, sans déposer de soufre.

Le *chlorure de baryum* produit dans les dissolutions de sulfites un précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution dépose immédiatement du sulfate de baryte par l'addition d'hypochlorite de soude, ou de chlorate de potasse, ou d'iode.

L'*acétate de plomb* précipite du sulfite de plomb soluble dans l'acide azotique étendu.

L'*azotate d'argent* donne un précipité blanc qui noircit par l'ébullition, en déposant du métal réduit; la liqueur renferme alors de l'acide sulfurique.

Le *proto-azotate de mercure* donne un précipité gris de mercure métallique.

L'acide sulfureux est un puissant agent de réduction; il précipite du chlorure d'or de l'or métallique brun, transforme l'acide chromique en oxyde de chrome vert, l'acide arsénique en acide arsénieux, les sesquisels en protosels, réduit les acides tellureux et sélénieux en tellure et sélénium métallique, etc.

Le zinc se dissout dans l'acide sulfureux sans dégagement de gaz ($2Zn + 3SO^2 = ZnO, S^2O^2 + ZnO, SO^2$). En présence de l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, reconnaissable avec un papier humecté avec une dissolution plombique. Cette réaction permet de reconnaître les plus petites traces d'acide sulfureux (par exemple, dans l'acide chlorhydrique); plusieurs acides du soufre se comportent de même.

Avec l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux liquide se décompose en soufre, qui se précipite, et en acide pentathionique.

Lorsqu'on chauffe une dissolution d'acide sulfureux avec du protochlorure d'étain et l'acide chlorhydrique, il se précipite peu à peu du bisulfure jaune. L'addition d'une goutte d'une dissolution cuprique rend cette réaction plus sensible par la formation du sulfure de cuivre noir.

Le peroxyde de plomb absorbe très-facilement et complétement le gaz sulfureux ($PbO^2 + SO^2 = PbO, SO^3$). Lorsqu'on introduit dans un mélange gazeux qui renferme de l'acide sulfureux un tube de verre humecté d'empois d'amidon et d'iodure de potassium dissous, il se forme aussitôt de l'iodure d'amidon bleu.

La plupart des sulfites se décomposent par la chaleur en sulfate et en sulfure ($4(KO, SO^2) = 3(KO, SO^3) + KS$); les sels terreux dégagent de l'acide sulfureux, et il reste de l'oxyde. Devant le chalumeau, les sulfites présentent les mêmes réactions que les autres combinaisons sulfureuses (voy. p. 90).

L'acide sulfureux est le seul composé oxygéné du soufre qui se transforme par l'iode en acide sulfurique; cette réaction sert à le déterminer quantitativement au moyen d'une dissolution titrée d'iode. Si la liqueur renferme en même temps de l'acide sulfurique, on le précipite, en présence de l'acide chlorhydrique, avec le chlorure de baryum.

d. ***Acide hyposulfureux***, S^2O^2. — L'acide hyposulfureux se forme par la digestion des sulfites avec du soufre, par l'oxydation à l'air des sulfures solubles; à côté du sulfure, lorsqu'on dissout du soufre dans les oxydes alcalins, etc. On ne le connaît que combiné aux bases; à l'état libre, il se décompose en acide sulfureux et en soufre, qui se dépose ($S^2O^2 = SO^2 + S$). Presque tous les hyposulfites sont solubles dans l'eau; leurs dissolutions donnent avec les sels de plomb, de mercure et d'argent, un précipité blanc qui devient jaune, puis brun, enfin noir, par la formation de sulfure métallique et d'acide sulfurique, formation favorisée par la chaleur ($AgO, S^2O^2 = AgS + SO^3$); avec le protochlorure d'étain, elles forment un précipité brun; avec le proto-azotate de mercure, un précipité noir. Les hyposulfites dissolvent le chlorure d'argent, le protochlorure de mercure, et le sulfate de plomb. Chauffés avec l'acide chlorhydrique, ils dégagent de l'acide sulfureux, et du soufre se précipite; avec l'iode, il se produit de l'iodure et un tétrathionate ($2(BaO, S^2O^2) + I = BaI + BaO, S^4O^5$) (caractère qui les distingue des sulfites); avec l'hypochlorite de soude (ou le chlore), tout le soufre se transforme, même à la température ordinaire, en acide sulfurique ($NaO, S^2O^2 + 4\,HO + 4\,Cl = NaO, SO^3 + 4\,HCl$). Par la chaleur, les hyposulfites se décomposent en sulfure et en sulfate, et une partie du soufre se volatilise ($4\,(KO, S^2O^2 = KS^5 + 3\,KO, SO^3$). Avec le zinc et l'acide chlorhydrique, les hyposulfites donnent la même réaction que les sulfites. (Pour les réactions devant le chalumeau, voyez page 90.)

Pour reconnaître l'acide hyposulfureux à côté de l'hydrogène sulfuré ou d'un sulfure soluble, on précipite la liqueur neutre avec un sel de zinc neutre; après la séparation du précipité, la liqueur donne les réactions de l'acide hyposulfureux.

e. *Acide dithionique* (hyposulfurique), S^2O^5. — Il se forme par la réaction du peroxyde de manganèse sur l'acide sulfureux liquide ($MnO^2 + 2SO^2 = MnO, S^2O^5$). Ses sels sont tous solubles dans l'eau, et, pour cette raison, ne sont pas précipités par les sels métalliques. A froid, sa dissolution ne donne pas d'acide sulfurique avec l'hypochlorite de soude; après l'ébullition avec l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, le chlorure de baryum y produit un précipité de sulfate de baryte. L'acide sulfurique concentré ne décompose ses sels secs que par la chaleur, et il se dégage de l'acide sulfureux; par la calcination, ces sels se dédoublent en sulfate, qui reste, et en acide sulfureux, qui se dégage. L'acide dithionique se distingue facilement de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux par la solubilité de son sel barytique; des acides polythioniques, parce qu'il ne dépose pas de soufre lors de la décomposition par les acides, et qu'il n'est pas précipité par les sels d'argent et de mercure.

f. *Acide trithionique*, S^3O^5. — Lorsqu'on fait digérer des sulfites acides avec du soufre, ou lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans du sulfure de potassium, il se forme de l'acide trithionique à côté de l'acide dithionique (et de l'acide sulfurique). L'acide trithionique libre est plus constant que l'acide dithionique; sa dissolution aqueuse, chauffée jusqu'à l'ébullition, se décompose en acide sulfurique, en acide sulfureux, et en soufre, sans dégagement d'hydrogène sulfuré; ses sels se comportent de même. Par une ébullition prolongée avec la potasse, il se divise en sulfite et en dithionate ($2S^3O^5 + 5KO = 4(KO, SO^2) + KO, S^2O^2$); la liqueur ne donne plus alors de précipité de sulfure avec les sels de plomb. L'acide hypochloreux (ou le chlore) transforme tout son soufre en acide sulfurique ($KO, S^3O^5 + 4HO + 4Cl = KO, 3SO^3 + 4HCl$).

Les dissolutions des trithionates donnent, avec le *protonitrate de mercure*, de suite un précipité noir; avec le *nitrate d'argent*,

un précipité blanc qui noircit bientôt. En présence de l'ammoniaque, il ne se forme pas de précipité. Le *bichlorure de mercure* donne un beau précipité blanc; le cyanure de mercure, un précipité jaune. Les sels de chaux et de baryte, ainsi que les sels de plomb, ne sont point précipités; en chauffant avec du sulfate de cuivre en excès, il se produit aussitôt un précipité de sulfure de cuivre.

g. *Acide tétrathionique*, S^4O^5. — Cet acide prend naissance par l'action de l'iode sur les dithionates. L'acide est plus constant libre qu'en présence de bases énergiques; sa dissolution aqueuse ne se décompose pas par l'ébullition : chauffée jusqu'à l'ébullition avec la potasse, elle se décompose en sulfite et dithionate, plus du sulfure de potassium, qui fait que la liqueur donne alors un précipité noir avec les sels de plomb. Avec le *protonitrate de mercure*, il se forme un précipité jaune qui noircit seulement par l'ébullition. Le *bichlorure de mercure* et l'*azotate d'argent* donnent des précipités jaunes. Il n'y a point de précipité avec les sels de baryte et de plomb; avec les sels de cuivre, il ne se forme un précipité brun que par une ébullition prolongée. L'hypochlorite de soude (ou le chlore) transforme tout le soufre de l'acide tétrathionique en acide sulfurique ($KO, S^4O^5 + 4HO + 7Cl = KO, 4SO^3 + 7HCl$).

h. *Acide pentathionique*, S^5O^5. — Cet acide se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux en dissolution aqueuse; il ressemble beaucoup par ses propriétés à l'acide tétrathionique; il s'en distingue par le précipité brun, se transformant peu à peu en sulfure d'argent, qu'occasionne le nitrate d'argent ammoniacal dans l'acide pentathionique sursaturé d'ammoniaque. — Par l'ébullition avec la potasse, l'acide pentathionique se transforme en dithionate de potasse et en un peu de sulfure de potassium; par l'hypochlorite de soude, tout le soufre est converti en acide sulfurique ($KO, S^5O^5 + 10Cl + 10HO = (KO, 5SO^3) + 10HCl$).

Tous les acides polythioniques ou leurs sels, lorsqu'on les fait bouillir avec le cyanure de mercure, se décomposent avec dégagement d'acide cyanhydrique; dans cette réaction, il se produit toujours, pour **1** équivalent de sulfure de mercure, **2** équivalents d'acide sulfurique; avec l'acide tétrathionique, il y a **1** équivalent de soufre

mêlé au sulfure métallique, et avec l'acide pentathionique, 2 équivalents de soufre; les sels dithioniques ne donnent, dans cette réaction, que 1 équivalent d'acide sulfurique pour 1 équivalent de sulfure métallique.

Recherche du soufre par la voie sèche et devant le chalumeau. Le soufre pur, chauffé sur une lame de platine, fond et se volatilise complétement; il brûle avec une flamme bleue, en se transformant en acide sulfureux, facilement reconnaissable à son odeur. Tous les composés du soufre dont nous venons de traiter, ainsi que leurs sels, sans exception, donnent, lorsqu'on les chauffe sur le charbon, dans la flamme de réduction avec du carbonate de soude (ou 1 partie de borax et 2 parties de carbonate de soude), un foie de soufre (*hépar*), reconnaissable à ceci, que la masse calcinée dégage de l'hydrogène sulfuré avec les acides; ou bien qu'après l'avoir humectée, elle occasionne, sur une lame d'argent, une tache noirâtre. Si on veut voir si un composé organique renferme du soufre, on le fond avec de l'hydrate de potasse sur une lame d'argent; après la dissolution dans l'eau, il reste sur la lame une tache noire. Ou bien on le décompose par l'acide azotique, ou par l'acide chlorhydrique et le carbonate de potasse; ou encore on le fond avec du carbonate de potasse pur ou de la potasse caustique et du nitre, et on essaye la dissolution acide avec le chlorure de baryum pour découvrir l'acide sulfurique. Quelques composés organiques sulfurés cèdent déjà leur soufre par l'ébullition avec une lessive caustique un peu forte, et forment du sulfure de potassium; les sels de plomb donnent alors, avec la dissolution alcaline, un précipité noir. — Une perle de carbonate de soude, saturée de silice, exposée à la flamme de réduction avec une combinaison sulfureuse quelconque, donne un verre qui, selon la quantité de soufre, est jaunie, brunâtre ou rouge-brun.

2. **Acides du phosphore.**—Le phosphore est très-répandu dans la nature, et rien que sous la forme d'acide phosphorique tribasique, en combinaison avec la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, l'alumine, l'oxyde de plomb, l'oxyde de cuivre, etc., dans tous les organismes, et le plus souvent accompagné de fluorures.

a. *Acide phosphorique ordinaire ou tribasique*, $PO^5, 3HO$. — L'acide phosphorique ordinaire se présente sous forme de cristaux transparents ou d'un liquide sirupeux, et se transforme, à une température élevée, en acide pyro et métaphosphorique, en perdant 1 ou 2 équivalents d'eau. Fondu dans un creuset de platine non couvert, il est volatil à la chaleur rouge. Sa dissolution aqueuse a une réaction fortement acide, et ne donne point de précipité avec une dissolution de *blanc d'œuf* ou de *chlorure de baryum;* l'eau de *chaux* ou de *baryte* en excès y produise un précipité blanc. Parmi les phosphates ordinaires, les phosphates alcalins sont très-solubles dans l'eau, et possèdent une réaction alcaline; tous les autres sont peu solubles ou insolubles dans l'eau; tous se dissolvent dans l'acide azotique ou chlorhydrique; les phosphates alcalino-terreux, fraîchement précipités, sont aussi solubles dans l'acide acétique. La dissolution d'un phosphate alcalino-terreux dans un acide en est précipitée par la neutralisation avec un alcali, et ce précipité est insoluble dans un excès d'alcali. Les phosphates insolubles sont en général solubles dans un excès de la dissolution saline dont on les a précipités par le phosphate de soude; cette dissolution se trouble fortement par la chaleur, et redevient claire par le refroidissement. — L'*azotate d'argent* précipite les phosphates ordinaires solubles en jaune ($PO^5, 3AgO$); ce précipité est soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque; l'*acétate de plomb* donne un précipité blanc ($PO^5, 3PbO$), insoluble dans l'ammoniaque et l'acide acétique, soluble dans l'acide azotique; si la liqueur renferme des chlorures, le précipité entraînera du chlorure de plomb chimiquement combiné; devant le chalumeau, il fond sur le charbon en une perle qui prend une cristallisation angulaire par le refroidissement. Les *chlorures de baryum* et *de calcium* donnent des précipités blancs ($2BaO, HO, PO^5$ et $2CaO, HO, PO^5$), très-solubles dans les acides azotique ou chlorhydrique et dans l'acide acétique. Le phosphate de chaux se sépare, au bout de quelque temps, sous forme cristalline, de la dissolution acétique, surtout si on chauffe, et particulièrement si le phosphate prédomine; il est de plus un peu soluble dans de l'eau chargée d'acide carbonique, et dans les sels ammoniacaux, même en présence d'ammoniaque libre.

Toute la chaux est précipitée de la dissolution du phosphate de chaux dans l'acide acétique (ou de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique additionné d'acétate de soude) par l'oxalate d'ammoniaque, de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique ou azotique par l'acide sulfurique et l'alcool, à l'état d'oxalate ou de sulfate de chaux (ce moyen sert à la détermination de la chaux dans les cendres et les terres calcaires). Un mélange de sulfate de magnésie (ou de chlorure de magnésium), de sel ammoniac et d'ammoniaque, donne, avec les phosphates solubles, un précipité cristallin ($2MgO, AzH^4O, PO^5 + 12$ aq.), très-soluble dans tous les acides, un peu soluble dans l'eau pure, insoluble dans l'eau ammoniacale (même en présence de beaucoup de sel ammoniacal). Ce précipité, qui, après la calcination, est $2MgO, PO^5$, sert à la recherche et au dosage de l'acide phosphorique (en l'absence de l'acide arsénique) dans toutes les combinaisons qui sont solubles dans l'eau, et qui ne sont point impressionnées par l'ammoniaque et le sel ammoniac; il ne se forme que très-lentement dans les liqueurs étendues. Si on le précipite d'une dissolution qui contient de l'acide tartrique et de l'oxyde de fer, il peut bien se faire que le précipité renferme un peu de tartrate de magnésie et d'oxyde de fer. — Le *perchlorure de fer* donne, avec l'acide phosphorique, un précipité jaunâtre (Fe^2O^3, PO^5), soluble dans l'acide chlorhydrique, un excès de perchlorure de fer, l'acétate de fer et l'ammoniaque; ce précipité est insoluble dans l'acide acétique, et par conséquent se forme aussi, lorsqu'on ajoute de l'acétate de soude à sa dissolution, dans l'acide chlorhydrique, ou *un peu* de perchlorure de fer et d'acétate de soude à la dissolution d'un phosphate alcalino-terreux. Lorsqu'à une dissolution chlorhydrique d'un phosphate quelconque (après avoir toutefois un peu neutralisé l'excès d'acide avec l'ammoniaque ou le carbonate de soude) on ajoute de l'acétate de soude et ensuite un léger excès de perchlorure de fer (ce que l'on reconnaît à la coloration rougeâtre de la liqueur), et que l'on chauffe à l'ébullition, le précipité rouge-brun qui s'est formé renferme *tout* l'acide phosphorique, et *tout* l'oxyde de fer. Le précipité doit être séparé à chaud et lavé sur le filtre avec de l'eau bouillante. L'acide arsénique présente, dans ces circonstances,

les mêmes réactions que l'acide phosphorique; l'alumine est également précipitée, mais cependant pas aussi complétement. (On a fondé là-dessus une méthode facile et exacte pour le dosage de l'acide phosphorique au moyen d'une dissolution titrée de perchlorure de fer, et son élimination (ainsi que celle de l'oxyde de fer) de dissolutions dans lesquelles on doit encore déterminer la chaux, la magnésie, le protoxyde de manganèse, ou les oxydes isomorphes avec lui.)

L'*azotate d'uranium* présente, avec les dissolutions des phosphates, les mêmes réactions que le perchlorure de fer.

Le *proto-azotate de mercure* donne, avec les dissolutions aqueuses de phosphates, un précipité blanc, très-soluble dans l'acide azotique. Lorsqu'on évapore à siccité au bain-marie la dissolution azotique d'un phosphate (avec excès d'acide azotique), en présence d'un excès de mercure métallique, que l'on traite ensuite le résidu sec et privé d'acide par l'eau, tous les oxydes métalliques combinés avec l'acide phosphorique se dissolvent à l'état d'azotate, tandis que tout l'acide phosphorique reste indissous, combiné avec du protoxyde de mercure. M. H. Rose a utilisé cette réaction pour séparer l'acide phosphorique de toutes les bases, à l'exception de l'alumine. On dose l'acide phosphorique dans la partie insoluble dans l'eau, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien (après avoir chassé le mercure par une légère calcination avec du carbonate sodo-potassique); on élimine le mercure de la partie soluble dans l'eau, au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque, ou par l'évaporation et la calcination. S'il y a de l'oxyde de fer, il se trouvera en partie dans la portion soluble, en partie dans la portion insoluble.

Pour reconnaître de petites quantités d'acide phosphorique, on se sert avantageusement du *molybdate d'ammoniaque*. Lorsqu'on ajoute à la dissolution d'un phosphate du molybdate d'ammoniaque, et ensuite de l'acide chlorhydrique en excès, ou mieux de l'acide azotique, et qu'on chauffe, la dissolution se colore en jaune, et il se forme aussitôt, ou au bout de quelque temps, un précipité jaune de molybdate d'ammoniaque, renfermant l'acide phosphorique. Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque ainsi que dans un excès

de phosphate ; aussi cette réaction est-elle surtout propre à faire reconnaître de très-petites quantités d'acide phosphorique (dans les roches, les terres arables et les dépôts d'eaux minérales). L'acide arsénique présente les mêmes réactions.

Les phosphates à 3 équivalents de base n'éprouvent aucun changement par la calcination, ceux à 2 équivalents de base fixe passent à l'état de pyrophosphates, et ceux à 1 équivalent de base fixe à l'état de métaphosphates. Les phosphates de chaux, de baryte, de strontiane, ne sont qu'incomplétement décomposés par la fusion avec le carbonate sodo-potassique ; la plupart des autres phosphates insolubles le sont complétement (phosphates de magnésie, de zinc, de protoxyde de manganèse, de cuivre et de fer) ; l'acide phosphorique se trouve toujours à l'état tribasique dans la masse fondue. Les phosphates insolubles ne sont décomposés qu'incomplétement ou pas du tout par l'ébullition avec un alcali caustique ou carbonaté. Le phosphate d'alumine n'est complétement décomposé que par la fusion avec un poids égal au sien de silice, ou avec un poids sextuple de carbonate de soude ; on élimine la silice de la dissolution aqueuse par le carbonate d'ammoniaque, et on précipite ensuite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, après avoir acidulé la liqueur filtrée avec l'acide chlorhydrique et l'avoir sursaturée avec l'ammoniaque.

On enlève complétement l'acide phosphorique à une dissolution de phosphate de fer, de phosphate d'alumine, de phosphate de magnésie, etc., dans l'acide chlorhydrique, par digestion avec du carbonate de baryte en excès ; les bases faibles, ainsi que les oxydes de la formule M^2O^3, sont également précipités dans cette réaction. — On sépare complétement l'acide phosphorique de la baryte, de la strontiane et de l'oxyde de plomb, au moyen de l'acide sulfurique ; de la chaux, au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool. Le phosphate de plomb, suspendu dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré ; le phosphate de fer fraîchement précipité, par le sulfhydrate d'ammoniaque ; la liqueur filtrée renferme l'acide phosphorique.

Pour bien séparer de petites quantités d'acide phosphorique de beaucoup d'oxyde de fer (également s'il y a de la chaux et de la

magnésie), on ajoute à la dissolution chlorhydrique de la combinaison, chauffée à l'ébullition, du sulfite de soude, jusqu'à ce que tout l'oxyde de fer soit ramené à l'état de protoxyde; après avoir chassé par l'ébullition tout l'acide sulfureux, on neutralise avec du carbonate de soude, et on ajoute très-peu d'eau de chlore pour la formation de l'oxyde de fer, et ensuite un excès d'acétate de soude; la moindre quantité d'acide phosphorique se fait reconnaître par le précipité de phosphate de fer blanc; enfin on ajoute goutte à goutte de l'eau chlorée jusqu'à ce que la liqueur commence à rougir, on chauffe à l'ébullition et on filtre. Le précipité renferme tout l'acide phosphorique; on le décompose par le sulfhydrate d'ammoniaque, ou bien on chauffe sa dissolution chlorhydrique avec du sulfite de soude, on ajoute de la lessive de soude en excès, et on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité soit transformé en oxyde de fer intermédiaire noir; l'acide phosphorique est précipité de la liqueur filtrée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Pour séparer l'acide phosphorique de l'alumine, on dissout la combinaison dans une lessive de soude caustique, et on précipite l'acide phosphorique de la dissolution étendue par le chlorure de baryum ou l'eau de baryte, à l'état de phosphate, en chauffant presque jusqu'à l'ébullition, et en ajoutant une nouvelle quantité de lessive caustique et quelque peu de carbonate de soude; la liqueur filtrée renferme toute l'alumine. On dissout le phosphate de baryte dans l'acide chlorhydrique, et on précipite la baryte par l'acide sulfurique et l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. S'il y a en même temps de l'oxyde de fer, on le réduit d'abord, avant le traitement par la soude caustique (*), par l'acide sulfureux, comme il a été dit plus haut.

L'acide phosphorique se distingue facilement de l'acide sulfurique par la solubilité de son sel de baryte dans les acides. Pour la recherche de l'acide phosphorique, on se sert de préférence, dans les dissolutions *neutres* ou *alcalines*, d'un mélange de *sel ammoniac*,

---

(*) Par l'ébullition de liqueurs alcalines dans des vases en verre ou en porcelaine, il entre toujours une quantité assez notable d'alumine en dissolution; aussi doit-on, dans des analyses exactes, se servir de vases en platine.

d'*ammoniaque* et d'un *sel de magnésie;* dans les dissolutions *acides*, de *perchlorure de fer* et d'*acétate de soude ;* mais le réactif le plus sensible est le *molybdate d'ammoniaque*. L'acide arsénique présentant exactement toutes ces mêmes réactions, il est nécessaire de s'assurer de son absence par des essais particuliers; on les sépare facilement l'un de l'autre, par l'hydrogène sulfuré, dans une dissolution *acide* et chaude.

Lorsqu'on chauffe dans un tube de verre un phosphate sec avec une quantité triple de potassium ou de sodium jusqu'au rouge sombre, qu'on chauffe ensuite avec un excès de mercure et qu'on humecte légèrement tout l'amalgame, il se dégage l'odeur caractéristique de l'hydrogène phosphoré; cette réaction permet de reconnaître de très-petites quantités d'acide phosphorique dans les combinaisons sèches. — Un fil de fer que l'on introduit dans la perle produite par la fusion d'un phosphate avec l'acide borique sur un charbon, devant le chalumeau, perle en fusion tranquille, donne un globule cassant de fer phosphoré par un fort soufflage dans la flamme intérieure.

b. *Acide pyrophosphorique*, $PO^5, 2HO$. — Cet acide se forme en chauffant l'acide phosphorique ordinaire à 213° ou en calcinant les phosphates ordinaires à 2 équivalents de base fixe; c'est un sirop visqueux, acide, dont la dissolution n'est précipitée ni par le *blanc d'œuf* ni par le *chlorure de baryum*. Les pyrophosphates alcalins sont solubles dans l'eau et ont une réaction alcaline; les autres sels sont insolubles dans l'eau; toutefois solubles dans les acides, et généralement dans un excès de phosphate de soude, avec lequel ils forment des sels doubles qui, en partie, se comportent d'une manière particulière avec les réactifs. Ainsi, d'une dissolution de phosphate de fer ou de manganèse dans le phosphate de soude, le métal n'est que difficilement ou pas du tout précipité par l'acide sulfhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque. De même que les phosphates ordinaires, les pyrophosphates insolubles se dissolvent dans un excès du sel métallique dont on les a précipités; le précipité qui se forme en chauffant cette dissolution ne disparait *pas* par le refroidissement.

L'*azotate d'argent* donne avec le pyrophosphate de soude un

précipité blanc ($2AgO, PO^5$). Les combinaisons de l'acide pyrophosphorique avec les terres alcalines sont difficilement solubles dans l'acide acétique. L'acide pyrophosphorique, ainsi que ses sels, sont facilement ramenés à la modification ordinaire tribasique en les chauffant avec les acides concentrés; la même chose arrive par la fusion avec un excès de carbonate alcalin. Si on emploie une trop faible quantité de carbonate alcalin, il se forme alors des phosphates doubles ordinaires, renfermant de l'alcali et insolubles dans l'eau; ce à quoi il faut avoir égard dans les analyses de cendres.

c. *Acide métaphosphorique*, PO^5, HO, *et ses modifications polymères.* — L'acide phosphorique anhydre, PO^5, neigeux, qui se forme par la combustion rapide du phosphore, donne, dissous dans l'eau, une liqueur acide qui précipite fortement par le *blanc d'œuf*, forme avec l'*azotate d'argent* un précipité blanc, et avec le *chlorure de baryum* un précipité volumineux; les autres modifications de l'acide métaphosphorique précipitent également le blanc d'œuf (leurs sels solubles seulement après addition d'acide acétique), mais, avec le chlorure de baryum, elles ne donnent en partie point de précipité. Les sels de la première modification (MO, PO^5), les sels alcalins aussi, sont tous insolubles dans l'eau; ceux de la deuxième ($2MO, 2PO^5$) et de la troisième ($3MO, 3PO^5$) sont solubles et cristallisables, ceux de la quatrième ($4MO, 4PO^5$) sont des masses tenaces et transparentes; le sel de soude de la cinquième ($6MO, 6PO^5$) est déliquescent; le sel d'argent est insoluble dans l'eau, mais soluble dans le sel de soude. Ils forment en partie des sels doubles qui se comportent comme les pyrophosphates; toutes les modifications de l'acide métaphosphorique passent à l'état d'acide tribasique par un échauffement prolongé avec les acides concentrés ou par la fusion avec un carbonate alcalin.

L'acide métaphosphorique se distingue particulièrement par sa manière d'être avec une dissolution de blanc d'œuf. Le molybdate d'ammoniaque produit une coloration jaune; mais le précipité ne se forme que lorsque, sous l'influence de l'acide azotique libre, il s'est formé de l'acide phosphorique ordinaire. Le métaphosphate d'argent se dissout dans un excès de métaphosphate de soude; le

pyrophosphate d'argent est insoluble dans le pyrophosphate de soude. Un petit fragment de zinc métallique, introduit dans une perle de métaphosphate de soude ou d'acide phosphorique vitreux en fusion sur un charbon, fait éclater de petites flammes vives de phosphore en ignition, par la réduction partielle de l'acide phosphorique.

d. *Acide phosphoreux*, PO^3. — Cet acide se forme par la combustion lente du phospoore. Anhydre, c'est une poudre blanche, d'une odeur d'ail; hydraté, c'est un liquide sirupeux, difficilement cristallisable, qui, par l'évaporation à siccité et la fusion, se transforme en acide phosphorique avec dégagement d'hydrogène phosphoré ($4\,PO^3 + 3\,HO = PH^3 + 3\,PO^5$); les phosphites alcalins sont solubles dans l'eau, les autres phosphites sont peu solubles.

Traités par l'acide azotique ou le chlore, ils se tranforment en phosphates. Les dissolutions d'acide phosphoreux ou de phosphites alcalins donnent avec le *chlorure de baryum* ou le *chlorure de calcium* des précipités blancs, solubles dans l'acide acétique; avec l'*acétate de plomb*, des précipités blancs, insolubles dans l'acide acétique; les sels magnésiens ne forment point de précipités dans les dissolutions étendues. Les sels de la plupart des oxydes métalliques nobles (azotate d'argent, de protoxyde de mercure, chlorure d'or) sont réduits à l'état métallique par l'acide phosphoreux, surtout si on sursature avec l'ammoniaque. Avec le *deutochlorure de mercure*, il se forme un précipité blanc de protochlorure, Hg^2Cl; l'*acide sulfureux*, chauffé avec l'acide phosphoreux, donne un précipité de soufre, et s'il y a un excès du dernier acide, un dégagement d'hydrogène sulfuré ($3PO^3 + 2SO^2 + 2\,HO = 3PO^5 + 2HS$; et $SO^2 + 2HS = 2HO + 3\,S$). Si, dans cette réaction, l'acide phosphoreux était arsenical, l'arsenic est complétement précipité à l'état de sulfure. Par l'ébullition avec l'acide phosphoreux, l'acide arsénique est réduit en acide arsénieux, et celui-ci, par la fusion, en arsenic métallique qui se sépare sous forme de poudre noirâtre. — Le zinc et le fer se dissolvent dans l'acide phosphoreux en dégageant l'*hydrogène phosphoré*. Chauffés dans un tube de verre, les phosphites secs dégagent de l'hydrogène (en partie aussi de l'hydrogène phosphoré), et il reste du phosphate sec.

e. *Acide hypophosphoreux*, PO. — Se forme avec de l'acide phosphorique et de l'hydrogène phosphoré, lorsqu'on fait bouillir du phosphore avec les oxydes alcalins. Tous les hypophosphites sont solubles dans l'eau; avec l'*azotate d'argent*, il se forme un précipité blanc, qui se transforme bientôt en métal brun ou noir; avec l'*azotate de plomb*, avec l'*eau de chaux* et de *baryte*, il ne se produit pas de précipité; chauffés seuls, les hypophosphites se décomposent en phosphates et en hydrogène phosphoré.

L'*hydrogène phosphoré*, PH^3, est un gaz incolore, d'une odeur d'ail, très-inflammable; il est complétement absorbé par l'azotate d'argent avec réduction du métal; avec les sels de plomb et de cuivre, il donne un précipité noir; avec le bichlorure de mercure, un précipité jaune.

Le *phosphore* luit dans l'obscurité, s'enflamme très-facilement, ne se dissout pas dans l'eau, très-peu dans l'alcool et l'éther, mieux dans le sulfure de carbone; les agents d'oxydation le transforment en acide phosphoreux et en acide phosphorique. On décèle le plus sûrement de petites quantités de phosphore libre, mêlé à des matières organiques (comme dans les empoisonnements par le phosphore), en échauffant dans une capsule de porcelaine les matières semi-liquides avec de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique, jusqu'au point de fusion du phosphore, en agitant continuellement, et, après avoir laissé déposer, en décantant la liqueur surnageante dans une obscurité parfaite. La moindre parcelle de phosphate se fait reconnaître par sa lueur.

3. Oxydes de l'azote. — a. *Acide azotique*, AzO^5, HO. — L'acide azotique monohydraté pur est un liquide incolore (s'il renferme de l'acide azoteux, jaunâtre), volatil, d'une acidité caustique. Il abandonne très-facilement les 3 cinquièmes de son oxygène, en dégageant en général du bi-oxyde d'azote, AzO^2, qui forme à l'air des vapeurs rouges; il transforme tous les métaux (à l'exception du platine, de l'iridium, du rhodium, de l'or) et les oxydes inférieurs en oxydes plus élevés; il oxyde tous les sulfures, à l'exception du sulfure de mercure, et les transforme en sulfates. En général il se sépare du soufre, qui, par une digestion plus pro-

longée, s'oxyde et devient acide sulfurique; il forme avec tous les oxydes des sels solubles, par conséquent dissout tous les oxydes et n'est précipité par aucun réactif. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'antimoine seuls, en partie aussi l'acide tellurique et l'acide tungstique, ne se dissolvent pas lors de l'oxydation de leurs métaux par l'acide azotique; il en est de même du sulfate de plomb provenant du sulfure de plomb. Plusieurs azotates sont moins solubles dans l'acide azotique que dans l'eau; les azotates basiques insolubles se dissolvent facilement dans l'acide azotique étendu ou les autres acides minéraux.

L'acide azotique (ou les azotates), chauffé avec l'acide chlorhydrique, se décompose en chlore (ou chlorure), en acide chloro-hypo-azotique, AzO^2Cl^2, et en eau ($AzO^5 + 3HCl = Cl + AzO^2Cl^2 + 3HO$). Dans ce mélange, une feuille d'or se dissout promptement, et la solution d'indigo est décolorée.

Si on mélange une dissolution d'acide azotique ou d'un azotate avec plusieurs fois son volume d'acide sulfurique concentré, qu'après le refroidissement, on y ajoute avec précaution une dissolution concentrée de sulfate de fer, de manière que les deux liquides se séparent en deux couches, il se produira aux couches en contact, suivant la quantité d'acide azotique, une coloration violette, rouge-améthyste, ou brune noirâtre, qui augmente en agitant avec précaution, mais disparaît par la chaleur. En l'absence de combinaisons chlorurées, on peut déceler de cette manière les moindres traces d'acide azotique. Des dissolutions très-étendues, telles que les eaux minérales, de pluie, de fontaine, les extraits aqueux d'humus, doivent avant tout être convenablement concentrées. Lorsqu'on chauffe un liquide renfermant de l'acide azotique avec de l'acide sulfurique et une goutte de dissolution d'indigo, la couleur bleue de celle-ci devient jaune, et par l'addition d'un peu de chlorure de sodium, la réaction est plus sensible.

Lorsqu'on chauffe un azotate sec et *pur* avec l'acide sulfurique concentré, il se dégage des vapeurs *incolores* d'acide azotique hydraté, qui donnent, avec l'ammoniaque, des vapeurs blanches, et ne troublent pas la solution d'argent. La présence d'un peu de *cuivre* métallique ou de *sulfate de fer,* ou la fusion d'un azotate

avec du sulfate acide de potasse, provoquent un dégagement de vapeurs rouges d'acide azoteux, et, s'il y a des chlorures, il se dégage en même temps du chlore. Les azotates fondus avec l'hydrate de potasse et une matière organique non azotée (le sucre, par exemple) dégagent tous de l'ammoniaque.

A une température plus élevée, tous les azotates se décomposent: l'azotate d'ammoniaque produit du protoxyde d'azote et de l'eau; les autres, suivant la nature de la base, de l'oxygène et une combinaison d'azote d'un degré inférieur. Chauffés avec du charbon et surtout avec du cyanure de potassium, du phosphore ou du soufre, les azotates détonent fortement.

b. *Acide hypo-azotique*, AzO^4, et *acide azoteux*, AzO^3. — Ce sont des gaz jaune-orange ou rouge-brun. Ils prennent naissance par la réunion du bi-oxyde d'azote et de l'oxygène, ainsi que par l'échauffement de quelques azotates; agités avec l'eau, ils se décolorent, en formant de l'acide azotique et du protoxyde d'azote, et, exposés à un fort refroidissement, ils se condensent en un liquide brun ou bleu verdâtre. Ils font partie de l'acide azotique rouge fumant; leurs sels sont pour la plupart solubles dans l'eau.

Les dissolutions aqueuses des azotites alcalins sont décomposées par l'hydrogène sulfuré en sulfures métalliques; les dissolutions acides le sont en précipitant du soufre. Ils dégagent déjà, avec l'acide sulfurique ou azotique étendus, des vapeurs rouges. Par l'addition de ces acides, ils décolorent l'hypermanganate de potasse (découverte de l'acide azoteux dans l'acide azotique), et le chromate de potasse devient peu à peu d'un vert bleuâtre. Tous les azotites neutres colorent les protosels de fer en brun-noir (différence d'avec les azotates); ils réduisent de l'or métallique brun du *perchlorure d'or*, et du mercure gris des *protosels de mercure*. Les protosels de manganèse donnent, avec les azotites alcalins, peu à peu un précipité jaune; les protosels de nickel ne sont pas précipités.

L'azotite d'ammoniaque ou des azotites et du sel ammoniac donnent, lorsqu'on chauffe leur dissolution aqueuse, de l'azote et de l'eau ($AzO^3 + AzH^3 = 2\,Az + 3\,HO$); l'urée est décomposée instantanément par l'acide azoteux (non par l'acide azotique) en acide

carbonique et azote ($C^2H^4Az^2O^2 + 2AzO^3 = 2CO^2 + 4Az + 4HO$).

Beaucoup de composés azotés (corps protéiques) se colorent en rouge intense avec une dissolution de mercure dans l'acide azotique renfermant de l'azotite.

c. ***Bi-oxyde d'azote***, AzO^2. — C'est un gaz incolore qui, au contact de l'oxygène, devient rouge-brun en formant de l'acide azoteux et hypo-azotique. Une dissolution de protosels de fer devient rouge ou brune en l'absorbant; l'acide azotique devient bleu, vert ou jaune, ce qui le distingue de tous les autres gaz connus. La première combinaison renferme, pour 4 équivalents de protoxyde de fer, 1 équivalent de bi-oxyde d'azote. Sur sa formation repose la méthode la plus sûre pour la recherche de l'acide azotique. Si on fait passer le bi-oxyde d'azote sur du cuivre métallique chauffé au rouge, il abandonne son oxygène, comme tous les autres oxydes de l'azote, et l'azote devient libre.

d. ***Protoxyde d'azote***, AzO. — Gaz incolore, inaltérable par l'oxygène, un peu soluble dans l'eau, et dans lequel une allumette en ignition s'enflamme comme dans l'oxygène. Ceci le fait reconnaître, car il peut être mêlé avec du bi-oxyde d'azote, sans changement de couleur. Du potassium échauffé enlève au protoxyde et au bi-oxyde d'azote tout l'oxygène : avec le premier, le volume primitif de gaz ne change pas; avec le second, il se réduit à la moitié.

L'***azote*** est un gaz permanent, incolore, inaltérable ou absorbable par aucun agent; les corps en ignition s'y éteignent. Pour la recherche de l'azote, comme partie constituante de composés organiques, on fond le composé sec avec l'hydrate de potasse, où il se dégage de l'***ammoniaque;*** ou bien on le chauffe avec un peu de potassium dans un tube à essai, et dans la dissolution aqueuse on recherche le ***cyanogène*** (voy. l'article) au moyen d'un sel de fer intermédiaire et l'acide chlorhydrique, ou avec le sulfhydrate d'ammoniaque et le perchlorure de fer.

4. **Acides du chlore.** — a. *Acide chlorhydrique* (muriatique), HCl, et ***chlorures***. — L'acide chlorhydrique est un gaz acide, qui répand de fortes vapeurs à l'air et une odeur étouf-

fante; l'eau en absorbe une forte proportion, et forme l'acide chlorhydrique aqueux. Lorsqu'on fait bouillir l'acide aqueux concentré, une partie du gaz se dégage, et il reste de l'acide étendu. L'acide chlorhydrique se transforme avec tous les oxydes en chlorure et en eau : avec les peroxydes (les chromates, chlorates, hypochlorites, etc.), il dégage du *chlore*; avec l'acide azotique, du chlore et de l'acide chlorhypo-azotique. L'acide chlorhydrique pur ne détruit pas les couleurs végétales; sa dissolution se comporte avec les réactifs comme celle des chlorures.

Les chlorures sont en partie de consistance butyreuse ou fluides et volatils (chlorures d'antimoine, d'étain, d'arsenic), en partie solides, fusibles et fixes (chlorures d'argent, de plomb, de potassium, de sodium, de baryum, etc.), en partie décomposables en chlore et en métal (chlorures d'or et de platine), ou, à l'air, en oxyde et en chlore (chlorure de fer, etc.). Presque tous les chlorures sont solubles dans l'eau; sont *insolubles*, le chlorure d'argent, AgCl, et le protochlorure de mercure, Hg^2Cl; presque insolubles, le protochlorure de cuivre, Cu^2Cl, le protochlorure d'or, AuCl, le protochlorure de platine, PtCl; *peu solubles*, le chlorure de plomb, PbCl, et plusieurs oxychlorures.

Leur dissolution aqueuse donne avec l'*azotate d'argent* un précipité de chlorure d'argent blanc, cailleboté, devenant violet à la lumière, insoluble dans l'acide azotique étendu, très-soluble dans l'ammoniaque; même à une grande dilution, il se forme un trouble opalin. Le *proto-azotate de mercure* donne un précipité blanc de protochlorure de mercure, insoluble dans l'eau et les acides étendus, très-soluble dans l'eau de chlore. L'*acétate de plomb* précipite de dissolutions pas trop diluées du chlorure de plomb blanc, soluble dans beaucoup d'eau.

Les chlorures, chauffés avec l'acide sulfurique concentré, dégagent du gaz chlorhydrique ($NaCl + SO^3, HO = NaO, SO^3 + HCl$). Les protochlorures de mercure et d'étain, les chlorures d'argent et de plomb seulement, ne sont pas ou difficilement décomposés par l'acide sulfurique. Avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, les chlorures dégagent du chlore gazeux verdâtre; avec du chromate de potasse sec et de l'acide sulfurique, des va-

peurs rouges-brunes d'acide chlorochromique, CrO^2Cl, qui se dissolvent dans l'ammoniaque avec une couleur jaune (différence avec les bromures et les iodures).

Devant le chalumeau, les chlorures, chauffés avec une perte de sel de phosphore saturé d'oxyde de cuivre, communiquent à la flamme une coloration bleue.

b. *Acide perchlorique,* ClO^7.— Cet acide prend naissance au début de la décomposition du chlorate de potasse à une haute température ou par l'acide sulfurique ; sa dissolution aqueuse ou celle de ses sels ne décolore pas les couleurs végétales. Tous les perchlorates sont solubles dans l'eau ; les *sels de potasse* en dissolution un peu concentrée donnent avec eux un précipité cristallin, tout à fait insoluble dans l'alcool (KO,ClO^7). — Par la calcination, les perchlorates alcalins et alcalino-terreux se dédoublent en oxygène et en chlorure; ils détonent légèrement sur le charbon; chauffés avec l'acide sulfurique concentré, ils ne sont que difficilement décomposés, les acides étendus ne les décomposent pas (et il ne se forme pas de liqueurs décolorantes); ils se distinguent par là des sels des acides suivants.

c. *Acide chlorique,* ClO^5. — Il se forme par l'action du chlore sur les dissolutions aqueuses d'oxydes alcalins à une température élevée ($6KO + 6Cl = 5KCl + KO,ClO^5$). — L'acide chlorique hydraté est un liquide incolore, qui rougit d'abord le tournesol, puis le décolore, et se décompose par la chaleur en acide perchlorique, en oxygène et en chlore. L'hydrogène sulfuré, les acides sulfureux et phosphoreux, l'acide chlorhydrique, et beaucoup de composés organiques, le désoxydent facilement. Les chlorates sont tous solubles dans l'eau, et pour cela ne sont précipités par aucun oxyde métallique, pas même par l'azotate d'argent; leur dissolution aqueuse n'agit pas d'une *manière décolorante*. Chauffés, ils fondent, et dégagent alors de l'oxygène ou un mélange de chlore et d'oxygène, tandis qu'il reste un chlorure, et pour quelques-uns de l'oxyde ou un chlorure basique. Par la chaleur, par une forte friction ou par le contact avec l'acide sulfurique fumant, ils détonent fortement lorsqu'ils sont mêlés à des corps combustibles (le phosphore, le soufre, le charbon, le sucre, etc.).

Si l'on met en contact sous l'eau quelques grains d'un chlorate avec du phosphore et de l'acide sulfurique concentré, le phosphore s'enflamme. L'acide sulfurique concentré se colore d'abord en brun ou en jaune avec les chlorates, et il se dégage un gaz verdâtre, ClO^4, très-explosible, *détonant* ($3(KO, ClO^5) + 4SO^3 = 2(KO, SO^3 + KO, ClO^7 + 2ClO^4)$). Lorsqu'on chauffe du chlorate de potasse avec l'acide chlorhydrique, la liqueur se colore en jaune, et il y a un abondant dégagement de chlore et d'un acide semblable à l'acide hypochlorique ($3(KO, ClO^5) + 5HCl = 3KCl + Cl^3O^{13} + Cl^2 + HO$). Ce mélange sert comme moyen énergique d'oxydation et de dissolution.

d. *Acide hypochlorique*, ClO^4. — C'est un gaz verdâtre, d'une odeur d'acide azoteux et de sucre brûlé, détonant facilement, se décomposant avec les bases en chlorate et chlorite; il a la propriété décolorante du chlore libre. (Pour sa formation, voy. plus haut.)

e. *Acide chloreux*, ClO^3. — Il se forme par l'action de l'acide azoteux (ou de l'acide azotique en présence d'acide arsénieux ou d'acide tartrique) sur le chlorate de potasse. — C'est un gaz verdâtre, très-décomposable, agissant comme le chlore; il décolore le permanganate de potasse. Les chlorites se décomposent facilement en chlorures et en chlorates; leurs dissolutions donnent avec l'azotate de plomb ou d'argent des précipités jaunâtres.

f. *Acide hypochloreux*, ClO. — Il se forme, à côté de chlorure, par l'action du chlore sur l'oxyde de mercure ou les oxydes alcalins en excès, en présence de l'eau et à une basse température ($2CaO + 2Cl = CaO, ClO + CaCl$). C'est un gaz jaune rougeâtre, très-soluble dans l'eau, se décomposant facilement, avec détonation, en chlore et en oxygène; son odeur et son action sont analogues à celles du chlore. — Les hypochlorites sont toujours mêlés à des chlorures; le chlorure de chaux renferme aussi de l'hydrate de chaux. Ils sont tous solubles dans l'eau, ont une saveur caustique, possèdent l'odeur particulière du chlore, et, déjà en dissolution aqueuse, encore plus par l'addition d'un acide, agissent comme décolorants et comme oxydants énergiques. Lorsqu'on chauffe les hypochlorites, ils se décomposent en chlorure et en

chlorate; ceux mélangés de chlorure dégagent du chlore avec les acides, même très-étendus ($CaCl + CaO$, $ClO + 2 SO^3 = 2 (CaO, SO^3) + 2 Cl$); les sels purs dégagent de l'acide hypochloreux. Les hypochlorites alcalins précipitent peu à peu des ***sels de protoxyde de manganèse*** du peroxyde brun; des ***sels de plomb***, d'abord du plomb, ensuite du peroxyde de plomb brun; des ***sels d'argent***, du chlorure d'argent; des ***sels de protoxyde de mercure***, du protochlorure de mercure. Une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, colorée en bleu par une solution d'indigo, puis additionnée peu à peu d'une dissolution d'un sel décolorant, n'est décolorée par le chlore que lorsque tout l'acide arsénieux a été transformé en acide arsénique. (Là-dessus repose la méthode de déterminer la valeur d'un chlorure de chaux par des dissolutions titrées d'acide arsénieux et de chlorure décolorant.)

A la température ordinaire, le ***chlore*** est un gaz jaune verdâtre, d'une odeur étouffante. L'***eau de chlore***, ayant l'action et l'odeur de ce dernier, est jaunâtre, décolore instantanément le tournesol et l'indigo, et donne, avec l'***hydrogène sulfuré***, un précipité de soufre; avec l'***azotate d'argent***, un précipité de chlorure d'argent; avec l'***acétate de plomb***, du chlorure et du peroxyde de plomb. Elle dissout facilement une feuille d'or. Agitée avec du mercure métallique, elle forme du protochlorure de mercure, et tout le chlore disparaît; si l'eau chlorée contenait de l'acide chlorhydrique, la liqueur surnageante est acide, et donne, avec l'azotate d'argent, un précipité de chlorure d'argent. L'eau de chlore pure, agitée avec un excès de protochlorure de mercure, fournit une dissolution acide de deutochlorure de mercure, qui devient neutre par l'addition de chlorure de sodium; si elle renfermait de l'acide chlorhydrique, elle reste ***acide***, et si c'est de l'acide hypochloreux, elle conserve son action ***décolorante***. De très-petites quantités de chlore libre, dans l'acide chlorhydrique, par exemple, sont décelées au moyen de l'iodure de potassium et l'amidon, qui bleuit; de plus grandes quantités de chlore détruisent de nouveau la couleur bleue.

Les ***perchlorates*** et les ***chlorates*** se distinguent facilement, parce qu'ils n'ont pas de pouvoir décolorant, qu'ils ne sont pas préci-

pités par les oxydes métalliques, et que si la base est un alcali ou une terre alcaline, ils laissent après la calcination un résidu *neutre*, qui se comporte comme un chlorure. Les *azotates* des mêmes bases donnent un résidu alcalin; avec l'acide sulfurique et des rognures de cuivre, ils donnent des vapeurs rutilantes, absorbables par une dissolution de sulfate de fer, à laquelle ils communiquent une coloration brune.

Les *hypochlorites* détruisent les couleurs végétales, seuls ou par l'addition de l'acide le plus faible; les *chlorures* dégagent, avec l'acide sulfurique concentré, du gaz chlorhydrique pur, qui rougit le tournesol, mais ne le décolore pas. Le gaz chlorhydrique ou le chlore donnent un précipité caillebotté, blanc, de chlorure d'argent, lorsqu'on approche un bâton de verre trempé dans une dissolution d'azotate d'argent; le précipité disparaît rapidement dans l'ammoniaque.

5. **Acides du brome.** — a. *Acide bromhydrique*, HBr, et *bromures*. — Les combinaisons du brome ressemblent beaucoup par leurs propriétés aux combinaisons correspondantes du chlore; l'acide bromhydrique ou les dissolutions de bromures donnent, avec l'*azotate d'argent*, un précipité blanc jaunâtre, AgBr, caséeux, insoluble dans l'acide azotique, peu soluble dans l'ammoniaque, très-soluble dans le cyanure de potassium et l'hyposulfite de soude.

Le *proto-azotate de mercure* précipite du protobromure de mercure, Hg^2Br, jaunâtre, insoluble dans l'acide azotique étendu, très-soluble dans l'eau de chlore, en communiquant à la liqueur une coloration jaune rougeâtre; l'*acétate de plomb* précipite du bromure de plomb blanc, très-peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'acide azotique.

Chauffés avec l'acide azotique concentré, les bromures dégagent des vapeurs rouges de brome; chauffés avec l'acide sulfurique concentré, de l'acide bromhydrique, avec du brome libre et de l'acide sulfureux; par l'addition de peroxyde de manganèse, il ne se dégage que du brome, qui colore la colle d'amidon, qui se trouve à la partie supérieure du tube à essai, en jaune foncé. Un acide sulfu-

rique, renfermant de l'acide hypo-azotique (ou de l'azotite de potasse et de l'acide chlorhydrique), ne sépare *point* de brome des bromures. Tous les bromures sont décomposés par le chlore libre; il se forme un chlorure, et le brome devient libre.

Lorsqu'on mélange la dissolution d'un bromure ou un bromure solide, tel que le bromure d'argent, avec de l'eau de chlore, la liqueur se colore en jaune par du brome qui s'est séparé. Par l'agitation, l'éther dissout tout le brome, en se colorant en jaune ou jaune-brun. Cet éther bromé abandonne, en se décolorant, tout son brome à une lessive de potasse caustique, sous forme de bromate de potasse et de bromure de potassium; la liqueur alcaline, sursaturée par l'acide sulfurique et soumise à la distillation, donne de nouveau des vapeurs de brome. (Recherche du brome dans les eaux-mères minérales : lorsqu'il y a de très-faibles quantités de bromure, on digère avec l'alcool et on agit avec le sel dissous, après l'élimination de l'alcool, comme il est dit plus haut.)

Une perle de sel de phosphore, saturée d'oxyde de cuivre, colore la flamme du chalumeau en bleu verdâtre, après l'addition d'un bromure.

b. *Acide bromique*, BrO^5. — Possède les propriétés de l'acide chlorique; ses sels dégagent par la calcination de l'oxygène (quelquefois aussi du brome), et il reste des bromures. Chauffés avec l'*acide sulfurique*, ils fournissent de l'oxygène et des vapeurs rougeâtres de brome; chauffés avec l'acide chlorhydrique concentré, du chlorure de brome avec coloration jaune. Les bromates solubles, en dissolution peu étendue, donnent avec les *sels de plomb* des précipités blancs; avec les *sels d'argent*, des précipités blancs, solubles dans l'ammoniaque, presque insolubles dans l'acide azotique; avec le proto-azotate de mercure, des précipités jaunâtres.

Le *brome* est un liquide rouge-brun foncé, qui dégage des vapeurs jaunâtres ou rougeâtres étouffantes; sa dissolution jaune ou rouge décolore le tournesol et l'indigo, précipite du soufre de l'hydrogène sulfuré, donne avec l'amidon une couleur jaune foncée, enfin possède en général les propriétés de l'eau de chlore. — Les bromures se distinguent particulièrement par leur réaction avec l'acide sulfurique et avec le chlore, et sont par là faciles à recon-

naître des chlorures. En fractionnant la précipitation des eaux mères par l'azotate d'argent, le bromure d'argent se trouve dans les premières portions du chlorure d'argent précipité.

6. **Acides de l'iode.** — a. *Acide iodhydrique*, HI, et *iodures*. — Leurs propriétés se rapprochent beaucoup de celles des combinaisons chlorurées et bromurées. L'acide iodhydrique, ainsi que les iodures dissous dans l'eau, donnent avec l'*azotate d'argent*, même les dissolutions très-étendues, un précipité jaunâtre, AgI, insoluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque; avec le *protonitrate de mercure*, un précipité verdâtre, Hg^2I, insoluble dans l'azide azotique étendu, soluble dans l'iodure de potassium; avec les *sels de bi-oxyde de mercure*, un précipité rouge-écarlate, HgI, insoluble dans l'acide azotique étendu, soluble dans l'iodure de potassium; avec les *sels de plomb*, un précipité *jaune-orange*, PbI, soluble dans l'acide azotique étendu; avec le *protochlorure de palladium*, un précipité noir, PdI, insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'ammoniaque : lorsque la dilution est grande, ce précipité, qui sert à la séparation de l'iode d'avec le chlore et le brome, ne se forme que peu à peu; avec le *sulfate de cuivre*, un précipité (complet en présence de l'acide sulfureux ou d'un protosel de fer) blanc sale, Cu^2I.

Les iodures en dissolution aqueuse ou à l'état sec sont facilement décomposés par le *chlore* ou le *brome* gazeux ou liquides, par l'*acide azotique* concentré, l'acide azoteux, et l'acide hypoazotique (ou sa combinaison avec l'acide sulfurique), par le *peroxyde de baryum* et l'*acide chlorhydrique*, par l'*acide sulfurique* concentré ou par l'*acide sulfurique* et le *peroxyde de manganèse*. Il se sépare de l'*iode*, qui, selon la quantité et la forme de l'iodure, ou est précipité sous forme de poudre noire, ou reste dissous avec une coloration brunâtre, ou se volatilise en vapeurs violettes caractéristiques. Si cet iode, mis en liberté, se trouve, d'une manière quelconque, en contact avec de l'*amidon*, il se produit une combinaison bleue (violette ou rose, si l'iode est en très-petites quantités; verte, si l'iode est en excès), dont la formation constitue le réactif le plus sensible de l'iode.

Si on doit rechercher de très-petites quantités d'iode, on ajoute à la liqueur à essayer (neutre ou légèrement acide) un peu d'eau amidonnée claire, et ensuite, avec précaution, avec une baguette de verre, une ou deux gouttes d'acide sulfurique renfermant de l'acide hypo-azotique (du sulfate de bi-oxyde d'azote ou un mélange d'acide azotique rouge, fumant, et d'acide sulfurique), ou bien on ajoute à la liqueur, légèrement acidulée avec l'acide chlorhydrique, de l'azotite de potasse. La moindre trace d'iode communique à la liqueur une coloration bleuâtre ou rosée. On peut aussi agiter la liqueur à laquelle on n'a pas ajouté d'eau amidonnée, et dont on a séparé l'iode par les réactifs précédents, avec quelques gouttes de sulfure de carbone; les moindres traces d'iode communiquent à celui-ci une coloration violette.

Comme un excès de chlore (par la formation de chlorure d'iode) décolore l'iodure bleu d'amidon, il faut, dans la recherche de petites quantités d'iode, au moyen du chlore, ajouter celui-ci avec précaution à l'état d'eau de chlore étendue, ou faire agir du chlore gazeux à la surface de la dissolution à essayer. Les eaux mères qui sont pauvres en iodure sont évaporées à siccité, le résidu traité par l'alcool, et le résidu desséché de la solution alcoolique employé pour l'essai. — On verse sur les iodures secs un peu d'acide sulfurique concentré dans un flacon bouché à l'éméri, on fixe entre le bouchon et le col du flacon une bande de papier ou de toile amidonnée, et on laisse quelques heures en contact; de très-petites quantités d'iode colorent le papier ou la toile en bleu. — La couleur bleue de l'iodure d'amidon est décolorée instantanément par les alcalis, par l'hydrogène sulfuré, les acides sulfureux et arsénieux, le protochlorure d'étain, le bichlorure de mercure, ou des matières organiques ayant une action réductrice. Les acides étendus, même l'acide acétique (non pas l'eau de chlore), ramènent la couleur bleue de l'iodure d'amidon décoloré par les alcalis. Délayé dans l'eau, l'iodure d'amidon se décolore aussi par la chaleur; mais la couleur bleue reparaît par le refroidissement. — Un iodure ajouté à la perle de sel de phosphore, saturée d'oxyde de cuivre, communique à la flamme du chalumeau une coloration verte.

b. *Acide hepta-iodique*, IO^7, — Cet acide prend naissance par

l'action du chlore sur une dissolution alcaline d'iodate de soude ($NaO, IO^5 + 3NaO + 2Cl = 2NaO, IO^7 + 2NaCl$) ; il est cristallisable, et donne, par la chaleur, de l'oxygène et des vapeurs violettes d'iode. Ses sels solubles donnent, avec les ***sels de baryte,*** de ***chaux*** et de ***plomb,*** des précipités blancs ; avec les ***sels d'argent,*** un précipité brun : tous ces précipités sont solubles dans l'acide azotique étendu. Les hepta-iodates secs, chauffés, se comportent comme les iodates.

c. *Acide iodique,* IO^5. — L'acide iodique se forme lorsqu'on dissout l'iode dans les oxydes alcalins ($6KO + 6I = 5KI + KO,IO^5$), lorsqu'on fait agir l'acide azotique concentré sur l'iode, ou le carbonate de soude sur le chlorure d'iode. Il est cristallisable, très-soluble dans l'eau. L'acide sulfureux, le bi-oxyde d'azote, l'hydrogène sulfuré et l'acide iodhydrique, le réduisent instantanément, en précipitant l'iode, facile à reconnaître avec l'empois d'amidon. Les iodates alcalins seuls sont solubles dans l'eau; par la calcination, ils donnent de l'oxygène, ou de l'oxygène et des vapeurs d'iode, et un résidu d'iodure. Avec les sels de ***baryte,*** de ***plomb,*** de ***protoxyde de mercure*** et ***d'argent,*** ils fournissent des précipités blancs ; l'***iodate d'argent*** est très-peu soluble dans l'acide azotique, mais soluble dans l'ammoniaque ; l'acide sulfureux précipite, de cette dissolution, de l'***iodure d'argent.*** Les iodates en dissolution sont décomposés, par l'hydrogène sulfuré, en iodure, en soufre et en quelque peu d'acide sulfurique ; l'acide sulfureux en sépare de l'iode, soluble dans un excès de réactif; l'acide chlorhydrique produit du chlorure d'iode ; la solution d'indigo est décolorée après l'addition d'acide sulfurique. Une dissolution d'un iodate, ***renfermant de l'iodure de potassium,*** est décomposée par tous les acides, même l'acide acétique; il se précipite de l'iode, qui bleuit l'amidon (recherche de l'acide iodique dans l'iodure de potassium). Les iodates, additionnés d'acide sulfurique concentré, ne dégagent des vapeurs d'iode et ne bleuissent l'amidon que lorsqu'il y a encore un corps réducteur en présence (du sulfate de fer, par exemple); chauffés sur des charbons, les iodates ne détonent que faiblement.

L'***iode*** est un corps gris, d'un éclat métallique, d'une odeur

désagréable, semblable à celle du chlore, volatil déjà à une base température en formant des vapeurs violettes, colore la peau passagèrement en brun; est très-peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther, l'iodure de potassium et l'acide iodhydrique, avec une coloration brune; dans le sulfure de carbone, avec une magnifique couleur violette, qui est si intense, qu'elle sert comme réactif le plus sensible de l'iode; le chloroforme, la benzine et l'huile de pétrole, le dissolvent aussi, et prennent une couleur rouge. L'iode se dissout dans l'hyposulfite de soude, et il se forme de l'acide tétrathionique; avec l'acide sulfureux, il donne naissance à de l'acide sulfurique; avec de l'hydrogène sulfuré, de l'acide iodhydrique, et du soufre se précipite.

Pour la recherche des bromures à côté des iodures, on élimine d'abord l'iode au moyen de l'acide sulfurique renfermant de l'acide hypo-azotique, et par plusieurs agitations avec l'éther; puis on ajoute avec précaution de l'eau de chlore, qui sépare le brome, ce que l'on reconnaît à la couleur que prend l'éther lorsqu'on l'agite avec la liqueur.

Pour la détermination quantitative de l'iode, du brome et du chlore, dans des combinaisons solubles, on précipite d'abord l'iode par l'azotate de protoxyde de palladium, et après l'avoir laissé se déposer pendant douze heures, on jette le précipité noir d'iodure de palladium, PdI, sur un filtre taré (ou bien on précipite, d'une manière moins exacte, avec une dissolution de sulfate de cuivre, dans l'acide sulfureux, à l'état de proto-iodure de cuivre, Cu^2I, que l'on sèche à 120°). On éloigne l'excès de palladium de la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, et l'hydrogène sulfuré par du sulfate de fer bien pur; puis on précipite le brome, ainsi qu'une partie du chlore, par des additions fractionnées d'une dissolution d'azotate d'argent; le précipité pesé est fondu dans un courant de chlore, et la quantité de brome calculée d'après la différence de poids. Ou bien on décompose le bromure et chlorure d'argent pesé avec du zinc pur et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et on pèse l'argent métallique après complète réduction. — Le reste du chlore est ensuite précipité par l'azotate d'argent, et pesé à l'état de chlorure d'argent, AgCl.

Le moyen le plus sûr de déceler de petites quantités de chlorures, à côté de beaucoup de bromure, consiste à mêler à la combinaison sèche un peu de chromate de potasse, de chauffer le mélange avec l'acide sulfurique concentré, et de recueillir dans l'ammoniaque les vapeurs qui se dégagent. S'il y avait des chlorures, l'ammoniaque se colore en jaune, en tant qu'il se forme du chromate d'ammoniaque; si la combinaison ne renfermait que du bromure, l'ammoniaque reste incolore. Cette méthode ne permet pas de reconnaître de petites quantités de chlorures mêlés à des iodures. Dans ce cas, le mieux est de précipiter l'iode et le chlore par l'azotate d'argent et de traiter le précipité par l'ammoniaque ; le chlorure d'argent se dissout, et on le reconnaît au précipité caillebotté qui se forme dans la dissolution ammoniacale sursaturée avec l'acide azotique. La dissolution ammoniacale du chlorure d'argent ne donne pas de précipité avec les chlorures; mais, avec les iodures, il se précipite de l'iodure d'argent.

Pour découvrir le chlore, le brome ou l'iode, dans les composés insolubles ou quelques composés organiques qui ne sont pas décomposés par l'azotate d'argent, on les calcine avec du carbonate de potasse (exempt de chlorure) ou avec de la chaux caustique, et on essaye la dissolution de la masse fondue par l'azotate d'argent, après l'avoir préalablement sursaturée avec l'acide azotique étendu.

7. **Acides du cyanogène.** — a. *Acide cyanhydrique* (*acide prussique*), HCy, et *cyanures*. — L'acide cyanhydrique est un liquide transparent, inflammable, très-volatil, d'une odeur particulière enivrante; il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther, et se décompose très-facilement lorsqu'il est pur ; avec les alcalis et les acides concentrés, il se décompose en acide formique et en ammoniaque ($C^2AzH + 3\,HO = C^2HO^3 + AzH^3$). Les cyanures alcalins et alcalino-terreux sont très-solubles dans l'eau ; leur dissolution possède une réaction alcaline, une odeur d'acide cyanhydrique, et est décomposée par tout acide étendu en mettant de l'acide cyanhydrique en liberté. Les cyanures simples des métaux sont pour la plupart insolubles dans l'eau (le bicyanure de mer-

cure est soluble) et ne sont pas décomposés par les *acides oxygénés*, mais par l'*acide chlorhydrique* ou *sulfhydrique*, qui en séparent de l'acide cyanhydrique. A l'abri de l'air, les cyanures de potassium et de sodium ne sont pas décomposés par la chaleur rouge; au contact de l'air, ils se transforment en cyanates. Les cyanures métalliques se décomposent en cyanogène et métal (cyanure de mercure), les autres cyanures en azote et carbure métallique ou paracyanure. Les cyanures alcalins forment avec beaucoup de cyanures métalliques des cyanures doubles; ainsi les cyanures d'*or*, de *palladium*, d'*argent*, de *cuivre*, de *cadmium*, de *nickel*, de *cobalt*, de *fer*, de *zinc*, se dissolvent facilement dans le cyanure de potassium; la dissolution n'est précipitée ni par les alcalis caustiques ni par leurs carbonates. L'hydrogène sulfuré précipite facilement de quelques-uns de ces cyanures doubles le métal à l'état de sulfure : par exemple, l'*argent*, le *mercure*, le *cadmium*; quelques autres ne sont pas précipités, comme le *fer*, le *cobalt*, ou que très-difficilement et en partie seulement, comme le *manganèse*, le *nickel*, le *zinc* et le *cuivre*.

L'*azotate d'argent* donne, avec une dissolution d'acide cyanhydrique ou de cyanure de potassium, un précipité blanc, caillebotté, de cyanure d'argent (AgCy), insoluble dans l'acide azotique étendu, soluble dans l'hyposulfite de soude, l'ammoniaque, le cyanure de potassium et l'acide azotique concentré. Avec l'acide chlorhydrique concentré, le précipité développe une odeur d'acide cyanhydrique, ce qui le fait facilement distinguer du chlorure, bromure ou iodure d'argent; à la chaleur rouge, il se décompose en cyanogène et semi-cyanure d'argent ou argent métallique.

Avec le *proto-azotate de mercure*, l'acide cyanhydrique réduit du mercure métallique; la liqueur renferme alors du bicyanure ($CyH + Hg^2O = HgCy + Hg + HO$). Le cyanure de potassium ou l'acide cyanhydrique précipite d'une dissolution de *sulfate de cuivre*, mélangé d'acide sulfureux, du protocyanure de cuivre blanc, Cu^2Cy, soluble dans le cyanure de potassium; du *perchlorure de fer*, le cyanure de potassium précipite de l'hydrate d'oxyde de fer, et l'acide cyanhydrique devient libre; avec les *protosels de fer*, le cyanure de potassium donne un précipité jaune rougeâtre (FeCy ?)

(ici il n'y a point d'acide cyanhydrique mis en liberté), soluble dans beaucoup de cyanure de potassium, surtout par l'addition de potasse; la liqueur renferme alors du *ferrocyanure de potassium*.

Sur cette réaction est fondée une méthode pour reconnaître l'acide cyanhydrique. On ajoute d'abord à la liqueur à essayer de la potasse, puis un protosel de fer oxydé (une dissolution de sulfate de fer qui a séjourné à l'air libre), et enfin de l'acide chlorhydrique en excès, qui dissout l'oxyde ferroso-ferrique précipité et ne laisse que du bleu de Prusse pur; s'il n'y a que des traces d'acide cyanhydrique, la liqueur prend une couleur bleu verdâtre et laisse peu à peu déposer des flocons bleus.

Le procédé suivant est plus sensible. On chauffe la liqueur additionnée d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle soit devenue incolore. S'il y avait de l'acide cyanhydrique, il s'est formé du sulfocyanure d'ammonium qui donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge de sang.—Dans les cas de chimie légale, on recherche l'acide cyanhydrique (dont on peut déjà reconnaître de petites quantités par l'odorat) dans la liqueur obtenue par la distillation et une bonne réfrigération, après s'être d'abord assuré que la substance à essayer ne donnait pas de précipité de bleu de Prusse avec les persels de fer, ce qui indiquerait la présence du ferrocyanure de potassium (non vénéneux). Avant de distiller, on ajoute à la liqueur un peu d'acide tartrique ou d'acide phosphorique, si elle n'est pas déjà acide. — Une liqueur cyanhydrique dissout l'*oxyde de mercure*, il se forme du cyanure de mercure que les alcalis ne précipitent pas; mais l'hydrogène sulfuré précipitera de la liqueur alcaline du sulfure de mercure, ce qui permet encore de reconnaître la présence de petites quantités d'acide cyanhydrique. Si la liqueur, traitée par l'oxyde de mercure, renfermait en même temps de l'acide chlorhydrique libre, l'ammoniaque produira un précipité blanc de chloramidure de mercure. — Lorsqu'on évapore à siccité, avec du borax, de l'acide cyanhydrique renfermant de l'acide chlorhydrique, l'acide cyanhydrique seul se dégage; l'acide chlorhydrique pourra être déterminé dans le résidu par les sels d'argent.

Chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, les cyanures se décomposent en sulfate, en ammoniaque et oxyde de carbone ($C^2AzM + 4(SO^3HO) = MO, 2SO^3 + AzH^4O, 2SO^3 + 2CO$). Tous les composés du cyanogène donnent par la calcination avec l'oxyde de cuivre, sur 2 volumes d'acide carbonique, 1 volume d'azote. — Tous les cyanures doubles, solubles ou insolubles, qui sont difficilement décomposables, le sont complétement par la calcination avec 3 à 4 p. d'un mélange de 3 p. de sulfate d'ammoniaque et 1 p. d'azotate d'ammoniaque, ce qui est encore un moyen excellent pour reconnaître et déterminer les métaux qui restent à l'état de sulfates.

Le *cyanogène*, C^2Az, est un gaz incolore, incoercible, d'une odeur particulière, irritant fortement le nez et les yeux. Il est un peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool; mais ces dissolutions se décomposent bientôt, elles deviennent brunes et renferment alors de l'acide carbonique (acide oxalique), de l'ammoniaque, de l'urée et du paracyanogène. L'hydrate de potasse et l'oxyde de mercure humide absorbent complétement le cyanogène, le dernier un peu lentement.

b. *Acide cyanique*, CyO. — Les cyanates se reconnaissent facilement à ce qu'ils dégagent avec les acides plus forts de l'acide carbonique avec effervescence, et que cet acide possède l'odeur pénétrante de l'acide cyanique indécomposé qui se volatilise en même temps; la dissolution renferme alors un sel ammoniacal. Les cyanates alcalins ne sont pas décomposés par la chaleur rouge, mais leur dissolution aqueuse est décomposée par la chaleur en acide carbonique et en ammoniaque ($C^2AzO + 3HO = AzH^3 + 2CO^2$). Avec les *azotates de plomb, d'argent, de protoxyde de mercure*, les cyanates donnent des précipités blancs; avec l'*azotate de cuivre*, un précipité vert-brun; avec le *perchlorure d'or*, un précipité brun-jaune. Évaporés à siccité avec du sulfate d'ammoniaque, ils produisent de l'urée.

Les sels de l'*acide fulminique*, Cy^2O^2, font facilement explosion lorsqu'on les chauffe, qu'on les frappe ou qu'on les touche avec l'acide sulfurique concentré.

Les sels de l'*acide cyanurique*, Cy^3O^3, à base alcaline, donnent

par la chaleur de l'acide cyanique aqueux, du cyanate d'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'azote, et, comme résidu, du cyanate.

c. *Acide sulfocyanhydrique*, H, CyS^2.— Se rencontre dans la salive. Les sulfocyanures sont en général solubles dans l'eau et dans l'alcool. Avec un mélange de ***sulfate de cuivre*** et d'***acide sulfureux***, avec les ***sels de protoxyde de mercure***, d'*argent*, et d'*or*, ils donnent des précipités blancs. Le sulfocyanure d'argent, CyS^2, Ag, est insoluble dans l'acide azotique étendu, et sert à la détermination de l'acide sulfocyanhydrique dans les combinaisons solubles. Avec le ***perchlorure de fer***, ils produisent une coloration rouge de sang, qui est encore rougeâtre, malgré une grande dilution, et qui se distingue des colorations semblables en ce qu'elle ne devient pas jaune pâle par l'addition de beaucoup d'acide chlorhydrique, et qu'elle dégage avec le zinc de l'hydrogène sulfuré. Par la calcination, la plupart des sulfocyanures se décomposent en azote, en cyanogène, en sulfure de carbone et en sulfure métallique ($4\,C^2AzS^2M = Az + 3\,C^2Az + 2\,CS^2 + 4\,MS$).

d. *Acide ferrocyanhydrique*, $FeCy^3 + 2\,H = Cfy, H^2$; *acide ferricyanhydrique*, $Fe^2Cy^6 + 3\,H = 2\,Cfy, H^3$, et ***combinaisons analogues***. — Les ferrocyanures alcalins sont solubles dans l'eau, incolores à l'état sec, jaunes à l'état hydraté. La plupart des autres ferrocyanures sont insolubles dans l'eau, beaucoup ne le sont pas dans les acides ; les uns sont blancs, tels que ceux des oxydes terreux, du zinc, du plomb, de l'argent, du mercure ; les autres se distinguent par des couleurs brillantes ; c'est pourquoi on se sert du ***ferrocyanure de potassium*** (Cfy, 2 K) pour reconnaître beaucoup d'oxydes métalliques, particulièrement ceux du ***fer*** et du ***cuivre***. Les ***persels de fer*** donnent avec les ferrocyanures solubles un précipité bleu, 3 Cfy, 4 Fe (voy. p. 33) ; les ***protosels de fer***, un précipité blanc ou bleuâtre, 2 Cfy, Fe^3K (voy. p. 32) ; les ***sels de cuivre***, un précipité brun-marron, Cfy, 2 Cu (voy. p. 49).

Les ***ferricyanures alcalins*** sont rouges ; ils se distinguent principalement des ferrocyanures, parce que leurs dissolutions aqueuses donnent de suite avec les ***protosels de fer*** un précipité bleu, 2 Cfy,

3 Fe (voy. p. 32), et avec les *persels de fer* point de précipité, mais seulement une coloration plus foncée.

Les ferro et ferricyanures solubles sont décomposés par l'acide sulfurique étendu et la chaleur; une partie du cyanogène devient libre à l'état d'acide cyanhydrique [$2(2\,KCy, FeCy) + 6(SO^3, HO) = 3\,HCy + KCy, 2\,FeCy + 3(KO, HO, 2\,SO^3)$]. L'acide sulfurique concentré en excès dégage avec tous de l'oxyde de carbone. Les alcalis caustiques décomposent tous les ferro et ferricyanures insolubles, en séparant l'oxyde métallique basique et en formant des ferri ou ferrocyanures alcalins. Par la calcination avec le carbonate de potasse, il se produit du cyanure de potassium (avec du cyanate de potasse) et du métal réduit. En les chauffant avec le sulfate d'ammoniaque, ils sont facilement et complétement décomposés.

L'*acide nitroferricyanhydrique*, $Fe^2Cy^5AzO^2, H^2$, qui forme des combinaisons très-analogues à celles des ferricyanures, se forme par l'action de l'acide azotique sur le ferrocyanure de potassium. Il se distingue particulièrement par la magnifique couleur bleue ou violette, mais passagère, que produisent ses composés solubles dans des dissolutions qui ne renferment qu'une quantité extrêmement petite d'un sulfure soluble; aussi peut-on s'en servir comme réactif très-sensible pour les sulfures solubles. La coloration ne se manifeste pas avec l'hydrogène sulfuré libre.

Le *cobalt*, ainsi que le *chrome* et le *manganèse*, à l'état de cyanures, forment avec le cyanure de potassium des composés dont les propriétés sont fort analogues à celles du ferricyanure de potassium. Une dissolution aqueuse de *cobalticyanure de potassium*, $Co^2Cy^6, 3\,K$, n'est pas décomposée lorsqu'on la fait bouillir avec les acides sulfurique, azotique ou chlorhydrique étendus, avec le chlore en présence d'alcali libre ou avec de l'oxyde de mercure; tandis que la dissolution du cyanure de nickel dans le cyanure de potassium est décomposée (séparation du nickel d'avec le cobalt). Les cobalticyanures solubles donnent avec les *sels de cuivre* un précipité bleu clair, avec les *protosels de nickel* un précipité bleu verdâtre, avec les *protosels de cobalt* un précipité rougeâtre, avec les

protosels de fer et de *mercure* un précipité blanc. Ces précipités sont pour la plupart insolubles dans les acides étendus, et facilement décomposables par les alcalis. Lorsqu'on les chauffe avec l'acide sulfurique concentré, ou mieux avec le sulfate et l'azotate d'ammoniaque, les cobalticyanures sont complétement décomposés.

8. **Acide fluorhydrique**, HFl, et *fluorures*. — Le fluor se trouve le plus souvent à l'état de spathfluor (CaFl); on le rencontre dans beaucoup de phosphates et de silicates naturels (wawelite, topaze, mica, tourmaline, silex corné, etc.); dans les os et les dents, dans quelques cendres végétales, dans les eaux minérales. — L'acide fluorhydrique est un liquide extrêmement volatil, fumant fortement à l'air, d'une odeur piquante, miscible en toutes proportions avec l'eau, dont la propriété la plus caractéristique est de dissoudre facilement l'acide silicique libre ou combiné, et par conséquent de corroder le verre ou de le rendre mat; et sur cette propriété repose son emploi pour la décomposition des silicates et les seules méthodes certaines de reconnaître le fluor. Par la dissolution de l'acide silicique, il se forme du fluorure de silicium, $SiFl^3$, qui se combine avec un excès d'acide fluorhydrique pour former de l'acide hydrofluosilicique, $3\,HFl, 2\,SiFl^3$; s'il y a une base en présence (avec un silicate), il se forme un hydrofluosilicate, et selon les quantités de base et d'acide silicique aussi du fluorure métallique et du fluorure de silicium. Les acides borique, tantalique, titanique, molybdique et tungstique, sont aussi décomposés et dissous facilement par l'acide fluorhydrique pour former des combinaisons analogues. Cet acide n'attaque pas l'or et le platine, difficilement le plomb. Les fluorures sont en partie volatils, en partie fixes, et solubles ou insolubles dans l'eau. Les fluorures solubles donnent avec le *chlorure de calcium* un précipité gélatineux, CaFl, qui devient plus visible par la chaleur et l'addition d'ammoniaque; ce précipité est un peu soluble dans les sels ammoniacaux et les acides chlorhydrique et azotique étendus (difficilement dans l'acide acétique). Les *sels de plomb* forment un précipité blanc, PbFl, soluble dans l'acide azotique; l'*azotate d'argent* ne précipite

pas les fluorures. Tous les fluorures sont décomposés par l'acide sulfurique concentré, avec dégagement d'acide fluorhydrique ; dans ce cas, le spathfluor forme une masse gélatineuse, qui ne mouille pas le verre, et qui ne dégage l'acide gazeux que par la chaleur. Quelques fluorures insolubles (tels que le fluorure de calcium) ne sont complétement décomposés par la fusion avec un carbonate alcalin, qu'en présence de la silice.

Pour reconnaître qualitativement le fluor (dans les os, les dents, ou des minéraux privés de silice), on fait, au moyen de l'acide sulfurique concentré, une bouillie avec la substance, et on la chauffe dans un creuset de platine spacieux; on recouvre le creuset d'un verre de montre dont le côté convexe a été enduit de cire, et que l'on a raté en quelques endroits pour mettre le verre à nu; dans la partie concave du verre, on verse de l'eau pour que la cire ne fonde pas. Après avoir laissé agir pendant plusieurs heures, on enlève la cire du verre de montre chauffé, et si la substance renfermait du fluor, les parties qui étaient à nu sont corrodées et sont mates. Lorsque les quantités de fluor sont excessivement petites, les parties mates du verre n'apparaissent que lorsqu'on ternit par l'haleine la surface du verre bien essuyée.

Lorsque la combinaison dans laquelle on recherche le fluor contient de la silice, on la fond avec du carbonate sodo-potassique, on traite par l'eau, on élimine de la dissolution la silice par un peu de carbonate d'ammoniaque, on neutralise presque avec l'acide acétique, et on précipite par le chlorure de calcium. Ce précipité doit renfermer tout le fluor; on l'essaye comme il a été dit plus haut. Ou bien on chauffe la combinaison, réduite en poudre fine, avec l'acide sulfurique concentré, dans une petite cornue bien sèche, et on ajoute un petit fragment de marbre; les gaz qui se dégagent, le fluorure de silicium et l'acide carbonique, sont recueillis dans l'ammoniaque. On évapore aussitôt la liqueur, on traite par l'eau, et on évapore de nouveau à siccité la liqueur filtrée, et on essaye la masse saline dans le creuset de platine avec l'acide sulfurique et le verre de montre recouvert de cire.

Lorsqu'on chauffe un fluorure avec du sel de phosphore à l'extrémité d'un tube ouvert aux deux bouts, de manière que la

flamme entre en partie dans le tube, il se dégage, avec les vapeurs d'eau, de l'acide fluorhydrique qui colore en jaune-paille un papier de Fernambouc, et laisse, après l'évaporation, une tache mate sur le verre. Quelques silicates fluatés (mica, tourmaline) dégagent déjà du fluorure de silicium lorsqu'on les calcine seuls. Pour déterminer le fluor à côté de l'acide phosphorique dans les combinaisons insolubles, on fond celles-ci avec du carbonate sodo-potassique et de la silice. De la dissolution aqueuse, on précipite d'abord la silice par le carbonate d'ammoniaque, et ensuite, après avoir neutralisé la majeure partie du carbonate alcalin, on précipite l'acide phosphorique et le fluor par le chlorure de calcium. Après avoir calciné le précipité, on le sursature avec l'acide acétique pour éliminer le carbonate de chaux qui pourrait s'y trouver mêlé, on évapore au bain-marie, on lessive avec l'eau, puis on calcine et on pèse. En chauffant avec l'acide sulfurique concentré, on chasse le fluor, on précipite par l'alcool le sulfate de chaux, et de la liqueur filtrée l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

9. **Acide borique**, BoO^3. — On le trouve en partie libre, en partie combiné aux bases dans le tincal, le boracite, ainsi qu'en petites quantités dans les tourmalines, l'acinite, etc., et dans les sources minérales. — L'acide borique (hydraté) se présente sous forme de cristaux en écailles, ou (anhydre) sous forme de masse vitreuse et fixe. Il est soluble dans l'eau et l'alcool; le papier de curcuma, plongé dans sa dissolution, devient brun après la dessiccation. Lorsqu'on l'évapore, une partie de l'acide se volatilise avec les vapeurs du dissolvant; cette volatilisation ne peut être entièrement empêchée par l'ammoniaque, les sels ammoniacaux ou l'oxyde de plomb, mais par du carbonate de soude en excès. En évaporant et en calcinant l'acide borique avec du sel ammoniac, il se transforme en partie en borure d'azote. La dissolution alcoolique de l'acide borique brûle avec une flamme *verte*, propriété sur laquelle repose le moyen le plus certain de reconnaître cet acide. — Les borates alcalins se dissolvent facilement dans l'eau, et ont une réaction alcaline; leur dissolution aqueuse absorbe de

l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, de l'hydrogène, et du chlore en grande proportion; elle dissout du soufre, de l'acide arsénieux, des acides gras en grande quantité. Par l'évaporation d'un borate alcalin avec l'acide chlorhydrique, tout l'oxyde alcalin se transforme en chlorure, dont on peut déterminer la quantité à l'état de chlorure d'argent. Les borates alcalino-terreux sont, comme la plupart des autres borates, peu solubles dans l'eau, mais aucun n'est insoluble; aussi ne peut-on précipiter complétement l'acide borique par un oxyde métallique.

Avec les *sels de chaux*, de *baryte*, de *plomb*, d'*argent*, de *protoxyde de mercure*, d'*oxyde de fer*, les borates solubles donnent, lorsque la dilution n'est pas trop grande, des précipités blancs ou jaunes, qui se dissolvent tous facilement dans les acides et les sels ammoniacaux. Les borates alcalins dissolvent par la fusion beaucoup d'oxydes métalliques, et forment avec eux des sels doubles (verres) de couleurs caractéristiques. Lorsqu'on chauffe un borate humide avec un mélange de 1 partie de spathfluor et 4 ½ parties de sulfate acide de potasse sur un fil de platine, le fluorure de bore qui se dégage colore passagèrement et faiblement la flamme en vert.

Pour reconnaître l'acide borique dans des combinaisons solubles ou insolubles, on chauffe la substance pulvérisée avec un peu d'acide sulfurique concentré ou peu étendu, on ajoute de l'alcool et on allume; de petites quantités d'acide borique communiquent à la flamme une couleur verte, surtout en agitant; ou bien on plonge dans la dissolution chlorhydrique de la combinaison une bande de papier de curcuma, qui, après la dessiccation, devient brun si la dissolution renferme de l'acide borique. — En chauffant avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique, moins bien avec l'acide sulfurique et l'alcool, l'acide borique est complétement séparé de ses sels à l'état de fluorure de bore ou d'éther borique qui se volatilisent. On décompose complétement les combinaisons boratées naturelles insolubles en les fondant avec un carbonate alcalin. On sépare l'acide borique d'avec l'acide phosphorique en précipitant ce dernier sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien; l'acide borique reste en dissolution.

10. **Acide silicique,** SiO^3, et **silicates.** — L'acide silicique ou silice est très-répandu dans la nature, tantôt à l'état libre, tantôt combiné aux bases les plus diverses et dans les proportions les plus variables; on le trouve aussi en dissolution dans les eaux de sources et minérales, ainsi que dans les cendres de substances végétales et animales.

On distingue l'acide silicique cristallisé (cristal de roche, quartz) et amorphe (opale, hyalite, etc.); dans la calcédoine, l'agate et le silex pyromaque, on trouve les deux modifications. L'acide artificiel, toujours amorphe, est une poudre blanche, fine, insoluble dans l'eau et dans tous les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique, et qui se dissout beaucoup plus facilement dans les alcalis caustiques ou carbonatés que la modification cristalline. La silice forme avec l'eau un hydrate; cet hydrate est soluble dans l'eau et tous les acides; il prend naissance lorsqu'on décompose un silicate alcalin en dissolution aqueuse par un acide, ou le fluorure, chlorure ou sulfure de silicium, par l'eau; il se sépare généralement sous forme de gelée ou de flocons gélatineux, et perd déjà, par la dessiccation à l'air, plus rapidement par une température plus élevée, toute son eau, et par suite la propriété de se dissoudre dans l'eau ou les acides. — Les silicates sont tous insolubles dans l'eau, à l'exception du silicate de potasse et de soude. La dissolution aqueuse d'un silicate alcalin a la réaction alcaline, et donne avec les sels de *chaux*, de *baryte*, de *plomb* et d'*argent*, des précipités blancs, solubles dans les acides chlorhydrique et azotique étendus, décomposables par les acides concentrés, qui en séparent l'acide silicique. Le *sel ammoniac* et le *carbonate d'ammoniaque,* ainsi que le *sulfhydrate d'ammoniaque* et le *sulfure de potassium,* précipitent (les deux derniers moins complétement) des silicates en dissolution, l'acide silicique à l'état de gelée ou en flocons; l'eau de *chaux* ou de *baryte,* ou une dissolution d'*alumine* dans la *potasse,* ou d'*oxyde de zinc* dans l'*ammoniaque,* donnent des précipités de sels doubles insolubles.

Lorsqu'on sursature une dissolution *étendue* d'un silicate par l'acide chlorhydrique ou nitrique, tout l'acide silicique reste dissous à l'état d'hydrate; si l'on évapore cette dissolution jusqu'à

un certain point ou qu'on ajoute l'acide à une dissolution plus concentrée, la silice séparée forme en général une gelée ou une poudre floconneuse qui se transforme par la dessiccation *complète* (au bain-marie) en silice *insoluble*. Si l'on traite la masse desséchée (mais non calcinée) par l'eau, les chlorures ou les azotates alcalins ou alcalino-terreux entrent en dissolution, et laissent pour résidu de la silice pure. En présence de bases telles que l'alumine, l'oxyde de fer, la magnésie, etc., qui, par la dessiccation, forment (en perdant de l'acide) des combinaisons basiques, insolubles dans l'eau, il est de toute nécessité, pour la séparation complète de la silice, d'humecter d'abord la masse desséchée avec un peu d'acide concentré; après un contact d'une demi-heure, toutes les bases qui étaient combinées avec la silice se dissolvent lorsqu'on les chauffe avec l'eau. (Séparation de la silice de tous les oxydes solubles dans l'acide chlorhydrique ou azotique.)

L'acide silicique amorphe gélatineux, ainsi que celui qui a été légèrement desséché, se dissolvent très-facilement et en grande quantité dans les alcalis caustiques ou carbonatés, surtout par l'ébullition; l'acide fortement calciné et l'acide cristallisé réduit en poudre fine sont un peu plus difficilement solubles dans les alcalis, mais on les amène facilement à la modification soluble lorsqu'on les fond avec un excès de carbonate alcalin (*).

Analyse des silicates. — Les silicates qui se trouvent dans la nature ou ceux que l'art produit sont en partie cristallisés, en partie se présentent en masses cristallines ou amorphes (vitreuses), diversement colorées; ces masses renferment généralement plusieurs bases différentes et se comportent différemment avec les agents de décomposition, suivant la quantité ou la nature de ces bases. Les silicates d'une de ces classes, réduits en poudre très-fine, sont décomposables par les acides, de telle manière que toute la silice peut en être séparée sous forme de gelée ou en flo-

(*) Cette solubilité de l'acide silicique dans les alcalis caustiques ou carbonatés oblige, dans les analyses exactes, à faire bouillir ou évaporer, dans des capsules en platine et non en verre ou en porcelaine, des liqueurs qui renferment des alcalis caustiques ou carbonatés.

cons. Dans cette classe, se rangent les *zéolithes*, qui se distinguent par l'eau qu'ils renferment, la plupart des *scories*, ainsi qu'en général tous les silicates dans lesquels la proportion de la base est plus forte que celle de l'acide. Quelques silicates, tels que le grenat, ne sont décomposables par les acides qu'après avoir été calcinés ou fondus; au contraire, les zéolithes sont plus difficilement attaqués par les acides après qu'on a chassé l'eau par la calcination. Il y a cependant des exceptions : ainsi le prehnite est plus facilement attaqué par les acides lorsqu'il est calciné que lorsqu'il n'est pas calciné, et par conséquent hydraté.

Dans l'analyse des zéolithes, des scories et d'autres silicates décomposables par les acides, on fait digérer la poudre fine du minéral avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que la poudre grenue ou sablonneuse ait disparu (ce que l'on reconnaît par la friction avec un agitateur en verre), et qu'il n'y ait que de la silice gélatineuse ou floconneuse. Il reste toujours une partie de la silice dissoute dans l'acide chlorhydrique. Pour l'en retirer, on évapore la liqueur à siccité, au bain-marie, en agitant à la fin; on humecte la masse, complétement desséchée, avec un peu d'acide chlorhydrique concentré; on chauffe avec l'eau après une digestion d'une demi-heure, et on recueille sur un filtre la silice séparée pure.

L'acide sulfurique, modérément étendu, décompose la plupart des silicates plus facilement que l'acide chlorhydrique; mais, si le minerai renferme de la chaux, l'analyse présente plus de difficultés : aussi préfère-t-on l'emploi de l'acide chlorhydrique. On se sert de l'acide azotique pour les silicates à base de plomb.

Les silicates de l'autre classe ne sont décomposés que difficilement, incomplétement ou pas du tout, par les acides. Pour l'analyse de semblables silicates, il faut avant tout les *désagréger*, c'est-à-dire les rendre décomposables par l'acide chlorhydrique; pour cela, dans la plupart des cas, on fait fondre dans un creuset de platine la combinaison en poudre extrêmement fine ou obtenue par lixiviation, avec **3** à **4** fois son poids de carbonate de soude sec ou avec un mélange de **2** p. de carbonate de potasse avec **1** $^1/_2$ p. de carbonate de soude. Après avoir laissé le mélange en fusion pen-

dant un quart d'heure ou une demi-heure, on laisse refroidir la masse; on la met ensuite dans une éprouvette, et on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique en excès; on recouvre l'éprouvette avec un verre de montre ou une capsule en porcelaine, pour empêcher toute perte que pourrait occasionner le dégagement d'acide carbonique. On hâte la décomposition de la masse fondue en faisant digérer à une douce température. On reconnaît la désagrégation complète du minéral lorsqu'il n'y a plus que de la silice floconneuse indissoute et qui est douce au toucher avec un agitateur en verre, tandis que la poudre minérale non décomposée crie sous l'agitateur, ce que l'oreille nous donne facilement à reconnaître. Comme dans l'analyse des zéolithes, la liqueur, avec la silice qui y est en suspens, est évaporée au bain-marie (à la fin, au bain de sable), à siccité et en agitant; la masse desséchée est de nouveau humectée avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis chauffée avec de l'eau, et la silice séparée par la filtration. Avant de la calciner, elle doit être bien desséchée.

Quelques silicates naturels, — tels que le zircone, le cyanite, le cymophane, — exigent, pour leur désagrégation complète, une fusion soutenue et forte avec le carbonate alcalin; la décomposition est facilitée par l'addition de soude ou de potasse caustique que l'on place au milieu du mélange fortement tassé dans le creuset de platine. Les silicates qui renferment des alcalis, et dont la silice doit être déterminée avec les bases, sont désagrégés par la calcination avec 4 à 5 fois leur poids de baryte caustique ou carbonatée. La silice est retirée de la masse désagrégée de la même manière que plus haut, puis la baryte est précipitée de la dissolution chlorhydrique, en ajoutant avec précaution de l'acide sulfurique. Dans la liqueur filtrée, on détermine les bases. — Ou bien on recherche la silice et toutes les bases, à l'exclusion des alcalis, en fondant le silicate avec le carbonate de potasse, et on décompose une seconde portion par l'acide fluorhydrique, pour déterminer les alcalis. Pour cela, on expose le silicate en poudre très-fine, arrosée d'acide sulfurique étendu, dans une capsule en platine, aux vapeurs fluorhydriques qui se dégagent d'un mélange de spathfluor et d'acide sulfurique concentré, renfermé dans un petit appareil en plomb.

Après avoir laissé agir pendant un ou deux jours, on obtient une dissolution limpide des bases du silicate à l'état de sulfates. On évapore à siccité cette dissolution acidulée avec un peu d'acide sulfurique, et on sépare et détermine les bases d'après les méthodes qui leur sont appropriées.

Un mélange de plusieurs silicates peut renfermer un silicate décomposable par les acides et un autre qui ne l'est pas. Dans ce cas, on fait d'abord digérer avec l'acide chlorhydrique concentré, puis on étend d'eau et on filtre la dissolution qui contient toutes les bases du silicate décomposable. Le résidu, qui se compose de la partie non décomposée et de l'acide silicique séparé, est projeté par portions dans une dissolution bouillante de carbonate de potasse. La dissolution alcaline fournit, après l'évaporation avec de l'acide chlorhydrique, l'acide silicique du silicate décomposable; la partie insoluble est traitée dans une seconde analyse, comme tout silicate indécomposable par les acides.

Dans quelques silicates, il faut encore faire attention à d'autres constituants outre l'eau et le silicate : ainsi les tourmalines renferment du fluor et de l'acide borique; le noséan, du chlore et de l'acide sulfurique; le cancrinite, de l'acide carbonique; le hauite et l'outremer, du soufre et du chlore; enfin beaucoup de roches, de l'acide phosphorique. Les tourmalines ne sont décomposées par l'acide fluorhydrique qu'après la calcination, qui volatilise du fluorure de silicium.

On sépare l'acide silicique de l'*acide titanique* par la fusion, dans un creuset de platine, avec du sulfate acide de potasse; après l'opération, l'acide titanique est soluble dans l'eau, tandis que l'acide silicique ne l'est pas.

On reconnaît l'acide silicique à son entière insolubilité dans les acides et à sa manière d'être avec le sel de phosphore devant le chalumeau. Il n'est que très-peu soluble dans le sel de phosphore en fusion; la plus grande partie nage dans la perle en masse spongieuse (squelette de silice), que l'on aperçoit plus facilement lorsque le verre est en fusion que lorsqu'il est froid. L'acide phosphorique enlève ici la base au silicate et sépare le squelette siliceux; l'acide silicique pur donne toujours un verre transparent,

jamais opalin. Avec le carbonate de soude, la silice ou les silicates *pauvres* en base fondent avec effervescence en un verre clair, et qui reste clair par le refroidissement. Évaporée avec un excès d'acide fluorhydrique, la silice pure ne laisse pas de résidu; elle se dissout complétement dans une dissolution aqueuse bouillante d'un alcali caustique ou carbonaté. La dissolution saturée se prend en gelée par le refroidissement; lorsqu'elle est accompagnée d'un oxyde terreux ou métallique, il reste un silicate indissous.

11. **Acide hydrofluosilicique**, $3HFl, 2SiFl^3$, et ***hydrofluosilicates***. — Cet acide prend naissance par la réaction de l'acide fluorhydrique sur l'acide silicique ou les silicates, ou bien par la décomposition du fluorure de silicium par l'eau ($3SiFl^3 + 3HO = 3HFl, 2SiFl^3 + SiO^3$). L'acide hydrofluosilicique est un liquide à réaction acide, complétement volatilisable dans des vases de platine, à l'état de fluorure de silicium et d'acide fluorhydrique. Les vases en verre sont fortement attaqués lorsqu'on y évapore cet acide (ou ses sels mêlés avec l'acide chlorhydrique). Les hydrofluosilicates sont presque tous solubles et décomposables par les alcalis et par les acides; mais les sels de ***potasse***, de ***soude***, de ***lithine***, et de ***baryte***, sont précipités par l'acide hydrofluosilicique, sous forme de gelée, et surtout par l'addition d'alcool, à l'état d'hydrofluosilicates; par exemple : $3BaFl, 2SiFl^3$. (La méthode la plus exacte de séparer la strontiane de la baryte repose sur cette propriété de la baryte, d'être précipitée par l'acide fluosilicique.)

Les hydrofluosilicates sont décomposés par la calcination; il se dégage du fluorure de silicium et il reste un fluorure. — Les hydrofluoborates se comportent d'une manière analogue.

12. **Oxydes du carbone.** — Le ***carbone*** se trouve dans la nature sous forme de diamant, de graphite et d'anthracite; il entre dans la composition de ***tous*** les corps organiques; il existe à l'état d'acide carbonique dans l'air atmosphérique, dans les sources d'eaux minérales, ainsi que combiné à la chaux, à la baryte, à la magnésie, aux protoxydes de fer et de manganèse, etc. — Le ca-

ractère principal du carbone est son insolubilité dans les acides et les alcalis, sa fixité en vases clos, et sa combustibilité au contact de l'oxygène pour former de l'acide carbonique, ou par la fusion avec du salpêtre où il y a décrépitation. Toute combinaison carbonée donne, par la calcination avec l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb, de l'acide carbonique, reconnaissable par l'eau de chaux ou l'acétate de plomb, et facilement absorbé par la potasse caustique. Le carbone amorphe est toujours noir.

a. *Acide carbonique,* CO^2. — L'acide carbonique est un gaz incolore, coercible, d'une odeur légèrement piquante; il est plus lourd que l'air atmosphérique, un peu soluble dans l'eau; cette dissolution rougit le papier de tournesol temporairement, abandonne tout son gaz par l'ébullition, et la plus grande partie par l'exposition à l'air. Une dissolution d'acide carbonique dans l'eau donne, avec l'eau de chaux, un précipité blanc, soluble dans un excès d'eau carbonique; l'*acétate de plomb* produit, même dans une dissolution très-étendue, encore un trouble blanc. La lessive de potasse et l'hydrate de potasse sec absorbent complétement l'acide carbonique. Des carbonates neutres, il n'y a que les carbonates alcalins qui soient solubles dans l'eau (avec réaction alcaline); un carbonate alcalin neutre donne un précipité avec tous les sels métalliques. Quelques carbonates (particulièrement ceux des terres alcalines, de la magnésie, des protoxydes de fer et de manganèse) sont solubles dans l'acide carbonique libre à l'état de carbonates acides; cette dissolution se trouble par l'ébullition, et il se précipite un sel neutre ou basique.

La dissolution d'un *carbonate neutre* est précipitée en blanc, même en dissolution étendue, par les *sels de chaux,* de *baryte,* de *magnésie,* de *plomb,* d'*argent*; en rouge-brique par le *bichlorure de mercure :* tous ces précipités sont très-solubles dans l'acide nitrique ou acétique. Les carbonates alcalino-terreux, ainsi que le carbonate de magnésie, sont aussi solubles dans le sel ammoniac; le carbonate de chaux est précipité de cette dissolution par l'ammoniaque libre. Une dissolution d'un *bicarbonate* ne donne, avec le *sulfate de magnésie,* point de précipité; avec le *bichlorure de mercure,* peu à peu un précipité blanc. Ce n'est qu'en dilution très-

grande que les *sels de chaux* ne sont pas précipités par un bicarbonate alcalin. — *L'alumine* et l'*oxyde de fer* sont précipités par le bicarbonate de soude.

Les carbonates solides (ou leur dissolution un peu concentrée) se reconnaissent facilement à l'*effervescence* qu'ils produisent avec tous les acides. Le gaz qui s'échappe est presque *inodore*, et produit immédiatement un trouble blanc dans l'*eau de chaux* ou l'*acétate de plomb*. Les *cyanates* dégagent également de l'acide carbonique avec les acides; mais ce gaz est toujours accompagné de l'odeur pénétrante de l'acide cyanique, et le résidu renferme un sel *ammoniacal*. Quelques carbonates naturels ne sont décomposés que lorsqu'ils sont chauffés avec les acides concentrés. Par la calcination, les carbonates alcalins neutres, ainsi que le carbonate de baryte, ne sont point décomposés; le carbonate de chaux ne perd son acide que par une forte calcination sur la lampe à alcool; avec un mélange de charbon, la décomposition s'opère beaucoup plus facilement par la formation d'oxyde de carbone; tous les autres carbonates sont facilement décomposés par la calcination.

L'acide carbonique est déterminé quantitativement par la perte de poids qu'éprouvent ses combinaisons lorsqu'elles sont décomposées par un acide pas trop dilué dans un appareil qui permette, outre un pesage exact, la dessiccation de l'acide carbonique qui s'échappe. L'acide carbonique, dissous dans les eaux minérales, est précipité par un mélange de chlorure de calcium et d'ammoniaque. — A un mélange de gaz sulfureux (ou sulfhydrique) et de gaz carbonique, on enlève le premier par le peroxyde de manganèse ou de plomb, ou par l'oxyde de mercure, ainsi que par une dissolution concentrée de chromate acide de potasse, mélangé d'acide sulfurique (l'hydrogène sulfuré est enlevé aussi par le sulfate de cuivre). Des gaz non acides, on sépare l'acide carbonique par l'hydrate de potasse, qui l'absorbe complétement.

b. Oxyde de carbone, CO. — Prend naissance par l'oxydation incomplète du charbon ou par la désoxydation de l'acide carbonique. C'est un gaz incolore, brûlant avec une flamme bleuâtre; il est absorbé par le potassium en fusion, ainsi que par une dissolution de protochlorure de cuivre, Cu^2Cl, dans l'ammoniaque,

ou par du sulfite de protoxyde de cuivre. $^1/_2$ vol. d'oxygène et 1 vol. d'oxyde de carbone se combinent, par l'étincelle électrique, en 1 vol. d'acide carbonique.

13. **Oxygène**, O. — Fait partie de l'air atmosphérique, de l'eau, de la plus grande partie des composés chimiques. Gaz permanent, incolore et inodore, facilement reconnaissable à ce qu'une allumette en ignition s'y rallume, et que mélangé au bi-oxyde d'azote, il produit des vapeurs rutilantes; mêlé au double de son volume d'hydrogène et allumé, il détone pour former de l'eau sans résidu gazeux. L'oxygène n'est que peu soluble dans l'eau; il est facilement absorbé par le *phosphore*, par du *cuivre* chauffé au rouge, ou humecté d'acide sulfurique étendu, par une dissolution de *protochlorure de cuivre* dans l'*ammoniaque*, ou d'*acide gallique* dans la *potasse caustique*, par de l'*hydrate de protoxyde de fer* suspendu dans une liqueur alcaline, par les *sulfures alcalins*; il est moins bien absorbé par l'agitation avec du *plomb métallique* humide et divisé.

14. **Hydrogène**, H. — Gaz permanent, incolore, inodore, très-léger, brûlant avec une flamme bleuâtre (en formant de l'eau), peu soluble dans l'eau. Mêlé à un demi-volume d'oxygène, il détone pour former de l'eau; avec un égal volume de chlore, il se convertit à la lumière solaire avec explosion en acide chlorhydrique; dans l'ombre, le mélange est peu à peu absorbé par l'eau. Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène (ou un mélange gazeux renfermant de l'hydrogène) sur l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, ou que l'on chauffe un mélange d'une combinaison organique hydrogéné avec un excès d'oxyde de cuivre, *tout* l'hydrogène est converti en *eau*, qui est absorbée en entier par le chlorure de calcium sec (détermination de la composition de l'eau et détermination de l'hydrogène dans les corps organiques). Les composés d'hydrogène avec le carbone produisent ici en même temps de l'acide carbonique.

Parmi les *hydrogènes carbonés*, le *gaz oléfiant*, C^4H^4, qui brûle avec une flamme fortement éclairante, est complétement absorbé

par l'acide sulfurique fumant; avec son volume de chlore, il se condense (déjà à l'ombre) en gouttelettes oléagineuses, $C^4H^4Cl^2$. Le *gaz des marais*, C^2H^4, qui brûle avec une flamme bleuâtre, n'est pas absorbé par l'acide sulfurique fumant, et ne se condense pas dans l'ombre avec le chlore humide sur l'eau; mais, à la lumière, il forme de l'acide carbonique; 2 volumes d'oxygène et 1 volume de gaz des marais détonent par l'étincelle électrique, et fournissent de l'eau et 1 volume d'acide carbonique.

15. **Eau**, HO. — L'eau pure est incolore, inodore, insipide, sans réaction sur les couleurs végétales; elle s'évapore sans résidu sur la lame de platine. — Pour trouver l'eau dans les combinaisons solides, mais non volatiles, dans les minéraux et les sels, on les chauffe sur une lampe à alcool dans un tube à essai bien sec jusqu'au rouge sombre, où la moindre trace d'eau vient se condenser dans la partie supérieure du tube sous forme de gouttelettes. On ne peut pas autant chauffer les composés organiques pour qu'ils n'éprouvent pas une décomposition complète. On *détermine* l'eau, dans les combinaisons qui ne sont pas volatiles ou n'éprouvent pas d'autre transformation à une température plus élevée, par la perte de poids qu'éprouve la combinaison à une température basse ou élevée ou par la calcination selon sa nature. Pour les combinaisons qui éprouvent dans ce cas une décomposition, on recueille l'eau dans un tube à chlorure de calcium pesé, si les produits de la décomposition (comme l'ammoniaque) ne sont pas également absorbés par le chlorure de calcium. Souvent, avec les composés organiques, la détermination de l'eau et celle de l'hydrogène se confondent en une seule opératiou.

16. **Acides organiques.** — Les combinaisons des acides organiques avec les alcalis ou les terres alcalines charbonnent par la calcination, et il reste du carbonate; les oxalates, lorsqu'ils sont bien purs, ne donnent pas de charbon. Les réactions les plus caractéristiques des principaux acides organiques sont les suivantes :

a. *Acide oxalique*, C^2O^3, HO. — Les oxalates solubles dans l'eau ou l'acide acétique, ainsi que l'acide oxalique, donnent avec

l'*eau de chaux* ou des *sels de chaux* solubles (même le sulfate de chaux) un précipité blanc (CaO, C^2O^3, 2 aq.), insoluble dans l'ammoniaque, les sels ammoniacaux et l'acide acétique, un peu soluble dans l'acide oxalique libre, très-soluble dans l'acide chlorhydrique ou azotique; dans la dissolution d'un sel de cuivre (perchlorure de cuivre), il se transforme peu à peu, sans qu'il s'ensuive dissolution, en oxalate de cuivre; cette double décomposition s'opère par l'ébullition avec les autres sels métalliques. L'*azotate d'argent* donne avec les oxalates un précipité blanc, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Lorsqu'on chauffe l'acide oxalique ou un oxalate avec un excès d'acide sulfurique concentré, il se dégage, *sans dépôt de charbon*, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone ($C^2O^3 = CO^2 + CO$).

b. *Acide tartrique*, $2HO, C^8H^4O^{10}$. — L'acide tartrique se décompose par la chaleur en répandant une odeur caractéristique. L'acide tartrique, ainsi que les tartrates, sont précipités en blanc par un excès d'*eau de chaux* ($2CaO, \bar{T}$); le même précipité se produit en ajoutant à un tartrate *neutre* du *chlorure de calcium*, mais il ne se forme pas avec le sulfate de chaux. Le tartrate de chaux est soluble dans les acides, même dans l'acide tartrique libre, et dans les sels ammoniacaux; il se dissout complétement dans la *lessive de potasse* froide; cette dissolution se trouble par l'ébullition et devient gélatineuse, mais elle redevient claire par le refroidissement; le tartrate de chaux est insoluble dans le perchlorure de cuivre. Lorsqu'on ajoute à un tartrate neutre un sel de potasse et un acide libre (le mieux de l'acétate de potasse et de l'acide acétique), il se forme, si la dilution n'est pas trop grande, un précipité cristallin de tartrate acide de potasse, qui se dissout facilement dans les acides minéraux et les alcalis. L'acide tartrique, comme plusieurs autres acides organiques non volatils, empêche la précipitation de l'oxyde de fer, de l'oxyde de cuivre, et de plusieurs autres oxydes métalliques par les alcalis.

L'*acide racémique* ne se distingue de l'acide tartrique que par l'insolubilité de son sel de chaux dans les sels ammoniacaux ou l'acide racémique libre.

c. *Acide citrique*, $3HO, C^{12}H^5O^{11}$. — La dissolution aqueuse de

l'acide citrique ou d'un citrate n'est *pas* précipitée à froid par l'eau de chaux ou un sel de chaux ; lorsqu'on chauffe la liqueur jusqu'à l'ébullition, il se forme un précipité blanc de citrate basique de chaux (en tant que la liqueur est neutre ou qu'elle renferme un excès d'eau de chaux, ou de l'ammoniaque libre), insoluble dans la potasse, peu soluble dans les sels ammoniacaux, soluble dans les acides libres et le perchlorure de cuivre.

d. *Acide malique*, $2\,HO, C^8H^4O^8$. — Lorsqu'on chauffe l'acide malique, il se décompose en acide maléique qui se sublime et en acide fumarique qui reste. La dissolution aqueuse de l'acide malique ou d'un malate n'est précipitée par l'eau de chaux ou le chlorure de calcium, ni à chaud ni à froid ; cependant, par l'addition d'alcool, il se dépose dans la dissolution additionnée de chlorure de calcium un précipité blanc de malate de chaux, soluble dans le perchlorure de cuivre. Une dissolution d'acide malique, à peu près neutralisée par un lait de chaux, laisse aussi déposer du malate neutre de chaux après une ébullition prolongée. Avec l'acétate de plomb, les malates donnent un précipité blanc, qui devient peu à peu cristallin dans la liqueur ; si ce précipité n'est pas mélangé d'une autre combinaison insoluble, il fond en une masse transparente lorsqu'on chauffe la liqueur jusqu'à l'ébullition.

e. *Acide quinique*, $C^{14}H^8O^8$. — Ne se trouve que dans les écorces des quinquinas vrais. Pour le trouver, on fait bouillir l'écorce pulvérisée avec un lait de chaux. On évapore les liqueurs, et on distille le résidu sirupeux avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse dans une cornue qui n'est pas trop petite. S'il y a de l'acide quinique, la première portion de la liqueur distillée est jaune ou il se forme des cristaux jaunes de quinone, $C^{12}H^4O^4$, dont la dissolution devient d'un brun noirâtre par l'ammoniaque, et vert clair par l'eau de chlore.

f. *Acide méconique*, $3\,HO, C^{14}HO^{11}$. — Se trouve dans l'opium. Les dissolutions de l'acide méconique ou de ses sels sont colorées en rouge de sang par les persels de fer ; cette coloration se distingue de celle produite par l'acide sulfocyanhydrique, en ce qu'elle disparaît par l'acide chlorhydrique, et qu'elle ne devient pas jaune par le perchlorure d'or.

g. *Acide tannique.* — L'acide tannique est précipité de ses dissolutions par les acides minéraux sous forme de bouillie, insoluble dans un excès d'acide. Dans une *solution de gélatine*, l'acide tannique forme un précipité élastique blanc, gris si l'acide est en excès. La *peau* l'enlève complétement à ses dissolutions. (Différence avec l'acide gallique et détermination de l'acide tannique par l'augmentation de poids d'une membrane animale dans une dissolution tannique.)

Les *persels de fer* donnent avec l'acide tannique un précipité bleu noir; avec les protosels de fer, le précipité ne se forme que par des agents oxydants; l'*émétique* ou *tartrate d'antimoine et de potasse* donne un précipité blanc, gélatineux. L'acide tannique forme avec la plupart des bases organiques des combinaisons blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide acétique. L'acide tannique est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther anhydre; la dissolution sirupeuse éthérée ne se mêle pas avec plus d'éther.

h. *Acide gallique*, $C^{14}H^{6}O^{10}$. — Les dissolutions d'acide gallique donnent avec les persels de fer des précipités bleu foncés, avec les protosels des précipités bleu-noirs; la gélatine ou la peau ne précipitent *pas* l'acide gallique. Une dissolution alcaline d'acide gallique devient à l'air peu à peu jaune, verte, rouge, et enfin brun-noir en absorbant de l'oxygène.

i. *Acide succinique*, $2\,HO, C^{8}H^{4}O^{6}$. — L'acide succinique peut être sublimé; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le *perchlorure de fer* produit dans ses dissolutions complétement neutres un précipité brunâtre, volumineux, très-soluble dans les acides; l'ammoniaque lui enlève l'acide succinique, pendant qu'il reste de l'oxyde de fer ou un sel basique indissous. Un mélange d'alcool, d'ammoniaque et de chlorure de baryum, donne dans les dissolutions d'acide succinique et de ses sels un précipité blanc.

k. *Acide benzoïque*, $HO, C^{14}H^{5}O^{3}$. — Cet acide est également sublimable; il est peu soluble dans l'eau froide, aussi peut-on le précipiter des dissolutions un peu concentrées de ses sels par les acides, sous forme d'une poudre blanche cristalline. Avec le *perchlorure de fer*, la réaction est la même qu'avec l'acide précédent.

Les deux acides répandent, lorsqu'on les chauffe, des vapeurs irritantes, provoquant la toux.

1. ***Acide acétique***, $HO, C^4H^3O^3$. — L'acide acétique est très-volatil ; ses sels sont tous solubles dans l'eau ; sont peu solubles, le sel d'argent et le sel de protoxyde de mercure. Chauffés, la plupart des acétates donnent de l'acétone, combustible et d'une odeur caractéristique ($2\ C^4H^3O^3 = C^6H^6O^2 + 2\ CO^2$). Les ***persels de fer*** produisent dans les dissolutions d'acétates (non pas avec l'acide acétique libre) une coloration rouge foncée, qui disparaît par l'addition d'acide chlorhydrique. Tout l'oxyde de fer est précipité de cette dissolution rouge par la chaleur ou par un excès d'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe un acétate ou sa dissolution aqueuse concentrée avec un excès d'acide sulfurique et de l'alcool, il se forme de l'***éther acétique*** ($C^4H^3O^3, C^4H^5O$), facilement reconnaissable à son odeur. Pour la réaction qui repose sur la formation de l'oxyde de cacotyle et qui se produit également avec d'autres acides semblables à l'acide acétique (par exemple l'acide butyrique), voy. p. 62. Une dissolution aqueuse d'acide acétique libre, digérée avec un excès d'oxyde de plomb, donne une liqueur à réaction alcaline, propriété qui n'appartient pas à l'acide formique et à l'acide lactique. Pour la détermination sûre de l'acide acétique dans un mélange de combinaisons, on les soumet à la distillation, en ajoutant un peu d'acide sulfurique étendu si l'acide n'y est pas déjà à l'état de liberté. On neutralise d'abord les dissolutions très-étendues, lorsqu'elles sont acides, avec du carbonate de soude, et on concentre par l'évaporation. Lorsqu'on a à rechercher l'acide acétique dans un mélange de plusieurs acides volatils (de la formule $C^nH^nO^4$, par exemple l'acide butyrique, l'acide valérianique, etc.), on sature ***en partie*** (selon la quantité présumée de l'un ou de l'autre acide à $1/_{10}$, $1/_5$, $1/_3$ ou $1/_2$) avec la potasse, et on soumet le tout à la distillation, où l'acide acétique restera toujours dans le résidu à l'état d'acétate acide, tandis que l'acide butyrique et l'acide valérianique passeront incomplétement ou complétement à la distillation. D'un mélange d'acide butyrique et d'acide valérianique, traité de

la même manière, l'acide butyrique plus volatil passera de préférence dans les produits de la distillation, tandis que l'acide valérianique restera tout ou en partie.

m. *Acide formique*, HO, C^2HO^3. — Cet acide a, sous beaucoup de rapports, de la ressemblance avec l'acide acétique; avec le *perchlorure de fer*, les formiates prennent cette même couleur rouge que les acétates. Avec l'oxyde de plomb, il ne se forme qu'un sel neutre (et non alcalin). L'acide formique libre ou combiné se distingue par la propriété qu'il possède de réduire les oxydes des métaux nobles en dégageant de l'acide carbonique. Lorsqu'on chauffe une liqueur qui renferme de l'acide formique avec de l'*azotate d'argent* ou du *protoxyde de mercure*, il y a effervescence, et il se dépose une poudre métallique noire (argent) ou grise (mercure). Chauffée avec le *bichlorure de mercure*, elle précipite du protochlorure, qui par l'ébullition est réduit à l'état métallique. On peut donc de cette manière, avec de l'oxyde de mercure bien porphyrisé et en excès, éliminer complétement l'acide formique d'un mélange d'acides; l'acide acétique et les autres acides volatils de la formule $C^nH^nO^4$ ne sont pas décomposés dans ce cas. Pour la recherche de petites quantités d'acide formique dans des liqueurs qui renferment encore d'autres composés organiques, on les soumet à la distillation en acidulant avec un peu d'acide sulfurique *étendu*, si elles ne sont pas déjà acides. On sature le produit de la distillation avec du carbonate de soude, on évapore pour concentrer, et on soumet aux réactifs. — Chauffé avec un excès d'acide sulfurique, l'acide formique ainsi que ses sels sont décomposés en eau et oxyde de carbone ($C^2HO^3 = 2\,CO + HO$).

n. *Acide lactique*, HO, $C^6H^5O^5$. — L'acide lactique est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il n'est pas volatil, ses sels sont tous solubles dans l'eau; le *sel de zinc* et de *chaux* cristallisent facilement, et servent de préférence à la recherche de l'acide lactique. Pour le déterminer dans les substances animales (les sécrétions, le sang, l'urine, etc.), on les évapore au bain-marie, et on traite le résidu avec une dissolution d'acide oxalique dans l'alcool; on fait digérer la liqueur filtrée avec l'oxyde de plomb, on précipite de nouveau par l'hydrogène sulfuré, on

filtre, on évapore, on fait bouillir avec l'oxyde de zinc ou un excès de lait de chaux, et enfin on abandonne la liqueur claire à la cristallisation; ou bien on traite le résidu de l'évaporation au bain-marie par l'alcool, on évapore cette solution alcoolique en consistance sirupeuse, et on mêle à ce sirop d'abord un volume égal au sien d'acide sulfurique étendu (volume égal : acide et eau), et puis 3 à 4 fois son volume d'alcool. La dissolution alcoolique renferme l'acide lactique; on y ajoute de l'éther jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne la trouble plus, on filtre, on sépare l'alcool et l'éther par la distillation, et on concentre le résidu en sirop au bain-marie. A ce sirop, on ajoute un demi-volume d'alcool, puis 5 volumes d'éther, qui dissout l'acide lactique presque pur. Après la vaporisation de l'éther, on sature avec un lait de chaux, et on abandonne la liqueur filtrée à la cristallisation à une douce chaleur. On sépare le sulfate de chaux mêlé à du lactate en dissolvant dans l'alcool. L'analyse élémentaire du sel pur est le moyen le plus sûr pour reconnaître l'acide lactique. Chauffé avec un excès d'acide sulfurique concentré, l'acide lactique dégage de l'oxyde de carbone pur; l'acide azotique le transforme en acide oxalique.

o. *Acide urique*, $2HO, C^{10}H^{2}Az^{4}O^{4}$. — C'est une poudre blanche, cristalline, qui est peu soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique ou acétique étendu; il est insoluble dans l'alcool et l'éther, il se dissout assez facilement dans les alcalis et les sels alcalins; les acides le précipitent de nouveau de cette dissolution. Il se dissout dans l'acide azotique un peu concentré, avec dégagement de gaz; si on évapore cette dissolution à siccité et qu'on l'humecte avec *peu* d'ammoniaque, il se produit une belle coloration *rouge-pourpre* (murexyde) que la potasse caustique fait passer au bleu-pourpre. Cette réaction permet de reconnaître de très-petites quantités d'acide urique. Pour déceler l'acide urique dans l'urine, on y ajoute (à 500 gr. environ) de l'acide chlorhydrique, et, au bout d'un ou deux jours, l'acide urique se dépose. Pour le retirer des dépôts d'urine ou des calculs urinaires, on le chauffe avec de la lessive caustique étendue qui le dissout, et on le précipite de cette dissolution en saturant avec l'acide chlorhydrique. On évapore les liqueurs albumineuses (le sérum du sang)

au bain-marie, et on épuise par l'eau le résidu laissé par le traitement par l'alcool; la dissolution aqueuse concentrée laisse déposer l'acide urique après l'addition d'un peu d'acide acétique; on essayera cet acide avec l'acide azotique et l'ammoniaque. — Lorsqu'on fait fondre l'acide urique avec la potasse caustique, l'acide dégage de l'ammoniaque; le résidu, s'il n'a pas été trop chauffé, renferme du cyanure de potassium et du cyanate de potasse.

TROISIÈME DIVISION.

EXEMPLES D'ANALYSE QUANTITATIVE POUVANT SERVIR D'EXERCICES.

1. Sulfate de cuivre ($CuO, SO^3, HO + 4$ aq.). — On a à déterminer l'oxyde de cuivre, l'acide sulfurique et l'eau. Pour chaque détermination, on prend 1 ou 2 gr. de sel pur et sec.

a. *Oxyde de cuivre.* — On précipite la dissolution aqueuse à la chaleur de l'ébullition avec de la potasse caustique, on filtre et on lave le précipité avec l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne laissent plus de résidu sur une lame de platine, et on calcine l'oxyde desséché après avoir incinéré le filtre lui-même. Si une partie de l'oxyde de cuivre s'est réduite à l'état métallique, on l'humecte avec quelques gouttes d'acide azotique, et on le chauffe encore une fois jusqu'au rouge dans le creuset couvert (*).

b. *Acide sulfurique.* — On précipite la dissolution aqueuse du sel acidulée avec un peu d'acide chlorhydrique par le chlorure de baryum, on fait bouillir quelques minutes le précipité avec la liqueur acide, on laisse déposer, et on décante la liqueur claire sur le filtre; on délaye de nouveau le précipité avec de l'eau chaude, et, après avoir de nouveau décanté, on jette le précipité sur le filtre. Le sulfate de baryte lavé est calciné, et le filtre incinéré ($BaO, SO^3 : SO^3 = 116,5 : 40$).

c. *Eau.* — On dessèche le sel pulvérisé à 100°; il perd 4 équivalents d'eau; par une légère calcination, on détermine le 5e équivalent d'eau.

2. Sulfate de fer ($FeO, SO^3 + 7$ aq.).—a. *Protoxyde de fer.* — On dissout environ 1 à 2 gr. de sel pur privé d'oxyde, et on

(*) Pour la cendre du filtre, on déduit toujours le poids qui lui correspond (de 0,001 à 0,001 grammes).

chauffe la dissolution en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse (ou de l'acide azotique) jusqu'à complète oxydation, et on précipite par l'ammoniaque en excès. On calcine le sesqui-oxyde de fer lavé, on le pèse, et on calcule la quantité de protoxyde qui lui correspond ($Fe^2O^3 : Fe^2O^2 = 80 : 72$).

b. *Acide sulfurique.* — Est dosé d'après le § 1er.

3. **Chlorure de sodium** (NaCl). — a. *Chlore.* — On dissout dans l'eau 0,3 à 0,5 grammes de sel pur décrépité, on acidule avec un peu d'acide azotique, et on précipite le chlore par l'azotate d'argent. Par une légère chaleur et une forte agitation, la liqueur devient rapidement claire. Le chlorure d'argent est : ou bien, lavé par décantation avec de l'eau acidulée dans un creuset de porcelaine, puis fondu; ou bien, jeté sur un filtre, séché après avoir été lavé, séparé aussi bien que possible du filtre, et évaporé dans un creuset en porcelaine, avec quelques gouttes d'eau régale et les cendres du filtre, puis fondu, et après le refroidissement pesé; ou bien encore, on recueille le précipité sur un filtre desséché à 100° (dans un tube de verre ou entre deux verres de montre) et taré, on le lave, et puis on le pèse après l'avoir de nouveau desséché à la même température ($AgCl : Cl = 143,5 : 35,5$).

b. *Sodium.* — Dans un creuset de platine taré, on chauffe environ 1 gr. de sel, en ajoutant petit à petit de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique soit chassé; on chauffe alors plus fort, à la fin jusqu'au rouge, en tenant un petit morceau de carbonate d'ammoniaque dans le creuset. D'après le poids du sulfate de soude, on calcule la quantité de sodium ($NaO, SO^3 : Na = 71 : 23$).

4. **Spath pesant** (CaO, CO^2). — a. *Chaux.* — On dissout environ 1 gr. de la combinaison dans l'acide chlorhydrique, avec la précaution de ne rien perdre par l'effervescence, on sursature avec l'ammoniaque, et on précipite la chaux avec l'oxalate d'ammoniaque (ou l'oxalate de potasse); après l'avoir laissé digérer pendant plusieurs heures à une douce chaleur, on sépare le précipité

par la filtration, on le lave avec l'eau chaude, on le sèche, et on le calcine légèrement après avoir incinéré le filtre de son côté. Par une trop forte calcination, le carbonate de chaux perd facilement une partie de l'acide carbonique; dans ce cas (qui se reconnaît à la réaction alcaline), on humecte le précipité avec un peu de carbonate d'ammoniaque, on sèche et on calcine de nouveau légèrement ($CaO, CO^2 : CaO = 50 : 28$); ou bien on ajoute d'abord de l'acide sulfurique à la dissolution chlorhydrique du spath calcaire un peu concentrée, puis plusieurs fois son volume d'alcool. Le sulfate de chaux précipité et lavé avec l'alcool est pesé après avoir été calciné ($CaO, SO^3 : CaO = 68 : 28$).

b. *Acide carbonique.* — On décompose 1 gr. de la combinaison par un excès d'acide chlorhydrique ou azotique de force moyenne dans un appareil spécialement arrangé pour le dosage de l'acide carbonique, et on recherche la perte de poids, après avoir remplacé le gaz carbonique de l'appareil par de l'air atmosphérique.

5. **Sulfate de magnésie** ($MgO, SO^3 + 7aq.$). — a. *Magnésie.* — On dissout le sel sec dans l'eau; on ajoute de l'ammoniaque et du sel ammoniac, et on précipite la magnésie par le phosphate de soude. Après une digestion de plusieurs heures à une douce température, on filtre, on lave avec de l'eau ammoniacale (1 partie ammoniaque, 3 parties eau), et on calcine le précipité desséché ($2MgO, PO^5 : 2MgO = 111 : 40$).

b. *Acide sulfurique* et *eau.* — Déterminés d'après le § 1.

6. **Phosphate de soude** ($2 NaO, HO, PO^5 + 24 aq.$). — a. *Acide phosphorique.* — La dissolution aqueuse du sel fraîchement cristallisé et sec est précipitée par un mélange de sulfate de magnésie, de sel ammoniac et d'ammoniaque; le précipité (comme dans le § 5, *a*) est lavé avec de l'eau ammoniacale, séché et calciné ($2 MgO, PO^5 : PO^5 = 111 : 71$).

b. *Soude.* — On ajoute à la dissolution aqueuse du sel de l'acétate d'ammoniaque, puis du perchlorure de fer, jusqu'à coloration rouge; on chauffe à l'ébullition, on filtre et on lave à l'eau bouillante (ou bien on précipite la dissolution du sel avec un excès de

perchlorure de fer, puis avec l'ammoniaque). On évapore la liqueur filtrée, on calcine légèrement le résidu et on le pèse soit comme chlorure de sodium, soit comme sulfate de soude (après le traitement par l'acide sulfurique, d'après le § 3, *b*). — Lorsqu'on s'est servi, pour précipiter l'acide phosphorique, d'une *quantité déterminée* d'une liqueur *titrée* de perchlorure de fer, on peut calculer la quantité d'acide d'après l'excès de poids du précipité calciné.

c. Le dosage de l'eau se fait (comme dans le § 1) par la dessiccation à 100°, puis par la calcination.

7. **Acétate de plomb** ($PbO, C^4H^3O^3 + 3$ aq.). — a. *Oxyde de plomb.* — On précipite la dissolution aqueuse du sel avec le carbonate d'ammoniaque, additionné d'ammoniaque libre, et on pèse le précipité calciné dans un creuset de porcelaine, à l'état d'oxyde de plomb, après avoir soigneusement inciné le filtre à part. — Ou bien on précipite avec l'acide sulfurique convenablement étendu et en excès; on lave le précipité de sulfate de plomb avec de l'eau acidulée avec l'acide sulfurique, puis avec de l'alcool. On le recueille sur un filtre, desséché à 120°, ou on le calcine, après avoir inciné le filtre. — Ou bien encore on transforme la combinaison en sulfate de plomb par l'évaporation avec l'acide sulfurique, additionné de quelques gouttes d'acide azotique, et on calcine ($PbO,SO^3 : PbO = 151,7 : 111,7$).

b. *Acide acétique.* — On dose le carbone et l'hydrogène par l'analyse élémentaire.

8. **Tartrate de soude et de potasse** ($KO,NaO + C^8H^4O^{10} + 8$ aq.). — a. *Soude de potasse.* — On calcine le sel, on épuise le charbon avec l'acide chlorhydrique (ou une dissolution de sel ammoniac), on filtre, on évapore et on pèse le résidu calciné dans un creuset de platine couvert; il se compose de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. On dissout ces chlorures dans peu d'eau, on ajoute un excès de chlorure de platine, on évapore à siccité, au bain-marie, et on traite par l'alcool, qui laisse le chlorure double de platine et de potassium indissous. Ce dernier est recueilli sur un filtre desséché à 100°, et pesé ($KCl, PlCl^2 : KCl : KO$

= 244,4 : 74,7 : 47,2). On trouve la quantité du chlorure de sodium par la déduction du poids du chlorure de potassium du poids total des deux chlorures. Ou bien on le détermine directement : pour cela, on évapore le chlorure de platine et de sodium à siccité, et on le décompose en le chauffant avec l'acide oxalique pur (ou dans un courant d'hydrogène) ; on dissout dans l'eau, on sépare le platine par la filtration, et on évapore la dissolution claire du chlorure de sodium à siccité.

b. On détermine la proportion d'eau en desséchant le sel avec précaution, et l'acide tartrique par la combustion du carbone et de l'hydrogène avec l'oxyde de cuivre, additionné d'un peu de phosphate de cuivre.

9. **Sulfate de baryte** (BaO,SO^3), **de strontiane** (SrO,SO^3), et **de chaux** ($CaO,SO^3,2HO$). — a. *Eau.* — L'eau du plâtre est déterminée par la calcination.

b. *Acide sulfurique.* — Le sulfate de baryte ou de strontiane, réduit en poudre fine, est fondu dans un creuset de platine avec 4 parties de carbonate sodopotassique (non sulfaté), la masse épuisée par l'eau, et l'acide sulfurique précipité par le chlorure de baryum (d'après le § 1) de la liqueur filtrée sursaturée avec l'acide chlorhydrique. — Le plâtre en poudre très-fine est déjà complétement décomposé par l'ébullition avec une dissolution concentrée de carbonate de soude.

c. *Baryte* (*strontiane* et *chaux*). — On dissout dans l'acide chlorhydrique étendu le carbonate de baryte bien lavé, et on précipite à chaud par l'acide sulfurique étendu. S'il y a de la *strontiane*, on précipite la baryte par l'acide hydrofluosilicique, avec addition d'un peu d'alcool, et on pèse le fluosilicate de baryte sur un filtre desséché à 100° ($3BaF, 2SiF^3$) : BaO = 419,1 : 76,5. — On précipite la strontiane de la liqueur alcoolique filtrée au moyen de l'acide sulfurique étendu, ou bien on l'évapore avec cet acide à siccité, et on calcine le résidu de sulfate de strontiane. — On peut également précipiter la baryte de la dissolution neutre et étendue avec le chromate de potasse neutre ; dans ce cas, la strontiane reste en dissolution. — S'il y a de la *chaux* avec la

baryte, on précipite d'abord cette dernière par l'acide sulfurique de la dissolution très-étendue, et ensuite, après la neutralisation avec l'ammoniaque, la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. — On sépare la *baryte*, la *strontiane*, et la chaux, en transformant avec précaution leurs carbonates en azotates neutres, secs, que l'on fait digérer quelque temps en vase couvert avec de l'alcool absolu. Après avoir chassé l'alcool de la liqueur filtrée, on en précipite, par l'oxalate d'ammoniaque, l'azotate de chaux seul dissous; on sépare ensuite la baryte de la strontiane comme plus haut.

10. **Dolomie** (carbonates de chaux et de magnésie, souvent aussi de protoxyde de fer). — Le minerai, desséché à **100°**, est dissous dans un ballon ou un verre à pied couvert, au moyen de l'acide chlorhydrique chaud, additionné d'un peu d'acide azotique ou de chlorate de potasse; on ajoute à sa dissolution du sel ammoniac et un peu d'ammoniaque en excès, on sépare rapidement l'oxyde de fer par la filtration, et de la liqueur filtrée, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque (§ 4), et ensuite la magnésie par le phosphate de soude (§ 5). Si le minerai renfermait de la silice, celle-ci est restée indissoute lors de la dissolution dans l'acide, et on la sépare par la filtration. L'oxyde de fer précipité par l'ammoniaque renferme quelque peu de magnésie, et, si l'ammoniaque était un peu carbonatée, il renferme aussi de la chaux. Dans des analyses exactes, on précipite l'oxyde de fer comme dans l'analyse du fer spathique (§ 11). — On détermine la quantité d'acide carbonique directement ou on la calcule d'après la quantité des bases.

11. **Fer spathique** (carbonate de protoxyde de fer, renfermant en général des carbonates de protoxyde de manganèse, de chaux et de magnésie). — On dissout dans l'acide chlorhydrique environ 2 à 3 gr. du minerai pulvérisé et desséché, et on ajoute peu à peu de l'acide azotique ou du chlorate de potasse, jusqu'à ce que tout le protoxyde soit transformé en sesqui-oxyde; on neutralise presque, avec le carbonate de soude, la dissolution un peu étendue; ensuite on ajoute une dissolution saturée d'acétate de soude, et on

chauffe à l'ébullition : tout l'oxyde de fer est précipité ; on le jette sur un filtre et on le lave à l'eau bouillante ($Fe^2O^3 : 2(FeO,CO^2) = 80 : 116$). — On ajoute à la liqueur filtrée de l'hypochlorite de soude en faible excès, on acidule légèrement avec l'acide acétique, et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures (*) ; tout le manganèse est précipité à l'état de peroxyde ; on le calcine et on le pèse à l'état de Mn^3O^4 ($Mn^3O^4 : 3(MnO,CO^2) = 114,8 : 172,8$). Dans la liqueur filtrée, on détermine la chaux et la magnésie d'après le § 10.

Ou bien, après avoir presque neutralisé par l'ammoniaque la dissolution du fer spathique, on précipite l'oxyde de fer par le succinate neutre d'ammoniaque (à l'état de succinate de fer, qui, calciné à l'air, laisse comme résidu de l'oxyde de fer) ; on évapore à siccité la liqueur filtrée acidulée, on chasse par la calcination les sels ammoniacaux, et, de la dissolution chlorhydrique du résidu, saturée de chlore, on précipite d'abord le manganèse par l'ammoniaque, ensuite la chaux et la magnésie comme plus haut.

12. **Cuivre pyriteux** (Cu^2S, Fe^2S^3). — On dissout le minerai pulvérisé dans l'acide chlorhydrique concentré, en ajoutant peu à peu du chlorate de potasse ; on lave le soufre qui s'est séparé et on le pèse après une légère dessiccation dans un creuset de platine. De la dissolution, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum (§ 1) et de la liqueur filtrée et débarrassée de l'excès de baryte par l'acide sulfurique étendu, le cuivre par l'hydrogène sulfuré. On jette rapidement le sulfure de cuivre sur un filtre, on le lave avec l'eau sulfhydrique, on le sèche sur le filtre, et on le dissout dans l'acide azotique, après avoir brûlé le filtre et ajouté les cendres avec l'oxyde de cuivre qui y adhérait. On précipite de la dissolution claire l'oxyde (suivant § 1) par la potasse caustique. — On chauffe la liqueur séparée du sulfure de cuivre, on ajoute un peu de chlorate de potasse pour suroxyder le protoxyde de fer, et ensuite on précipite l'oxyde par l'ammoniaque.

(*) Si, dans ce cas, la liqueur se colore en rouge par suite de la formation d'un peu d'acide permanganique, on ajoute quelques gouttes d'alcool, et on ne filtre que lorsque la liqueur est redevenue incolore.

13. **Zinc sulfuré** ou **blende** (renfermant le plus souvent du fer, quelquefois aussi du cuivre et du cadmium). — On traite le minerai pour la dissolution et le dosage du soufre comme la pyrite de cuivre (12). De la liqueur filtrée, presque neutralisée, on précipite d'abord l'oxyde de fer par un succinate alcalin, et ensuite l'oxyde de zinc (si la liqueur renferme des sels ammoniacaux) par le sulfhydrate d'ammoniaque, (si elle ne renferme pas d'ammoniaque) par le carbonate de soude à l'ébullition. Le sulfure de zinc lavé est redissous encore humide, et avec le filtre, dans l'acide chlorhydrique concentré et précipité à la chaleur de l'ébullition par le carbonate de soude; le précipité calciné est de l'oxyde de zinc. S'il y avait encore du cuivre et du cadmium, on les précipiterait (avant la précipitation du fer) par l'hydrogène sulfuré; on redissout les sulfures avec le filtre dans l'acide azotique, on sursature avec la potasse, et on ajoute de l'acide cyanhydrique jusqu'à complète dissolution, de laquelle on précipite le cadmium par l'hydrogène sulfuré, et après avoir fait bouillir avec l'eau régale — le cuivre par la potasse (§ 1). — Le sulfure de cadmium est dissous dans l'acide azotique, l'oxyde précipité par le carbonate de soude et calciné après le lavage.

14. **Alliages de cuivre et de zinc** (laiton). — On dissout 2 à 3 grammes dans l'acide chlorhydrique avec addition successive d'acide azotique, on étend d'eau, et on précipite le cuivre à l'état de sulfure, que l'on traite comme dans le § 12. La liqueur filtrée est chauffée à l'ébullition, et après l'élimination de l'hydrogène sulfuré, l'oxyde de zinc précipité par le carbonate de soude. — Ou bien on neutralise par l'ammoniaque la dissolution du laiton, on ajoute de la potasse caustique solide en léger excès, on chauffe la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit devenue incolore, et on sépare l'oxyde de cuivre par la filtration; de la liqueur filtrée acidulée, on précipite l'oxyde de zinc comme plus haut. — Si le laiton renfermait de l'étain, on dissout dans l'acide azotique, qui laisse l'étain indissous sous forme d'oxyde d'étain; s'il renfermait du plomb, on le précipite, avant le cuivre, par l'acide sulfurique de la dissolution un peu concentrée.

16. **Alliages de cuivre et d'étain** (bronze, métal des cloches et des canons). — On chauffe l'alliage coupé en petits morceaux avec l'acide azotique fort, jusqu'à ce que tout le métal soit oxydé; on chasse la majeure partie de l'acide, on étend avec de l'eau bouillante, et on jette sur un filtre l'oxyde d'étain (cuprifère); on le calcine et on le pèse ($SnO^2 : Sn = 74 : 58$). — De la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de cuivre par la potasse (§ 1). — Si l'alliage renferme du plomb, du zinc et du fer, on précipite le premier par l'acide sulfurique, après la séparation de l'oxyde d'étain, puis le cuivre par l'hydrogène sulfuré, et on sépare le zinc et le fer d'après le § 13.

Ou bien on chauffe l'alliage dans un courant de chlore (dans un tube à boules). L'étain (et le fer) se volatilisent à l'état de perchlorures que l'on recueille dans l'acide chlorhydrique étendu, et on en précipite l'étain à l'état de sulfure; ce sulfure se transforme en oxyde par le grillage. Le chlorure de cuivre (et le chlorure de plomb) non volatilisé est, après la réduction par l'hydrogène, dissous dans l'acide azotique et séparé comme d'ordinaire (§ 14).

17. **Alliages de cuivre, de zinc, et de nickel** (mailchor).— De la dissolution azotique (ou chlorazotique), qui ne renferme pas trop d'acide libre, on précipite d'abord le cuivre à l'état de sulfure (§ 12); ensuite, après l'élimination de l'hydrogène sulfuré, le nickel et le zinc, à la chaleur de l'ébullition par le carbonate de soude. On chauffe ces oxydes calcinés et broyés dans un courant d'hydrogène sec, tant qu'il se forme de l'eau, et du mélange de nickel métallique et d'oxyde de zinc, on sépare ce dernier par une digestion de vingt-quatre heures avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, à l'abri de l'air; ou bien on ajoute à la dissolution concentrée des deux oxydes un excès de potasse, ensuite de l'acide cyanhydrique jusqu'à complète dissolution. Le monosulfure de potassium (non pas le sulfhydrate d'ammoniaque) précipite seulement le zinc de cette dissolution. Après avoir décomposé la liqueur filtrée par l'eau régale, on peut en précipiter le protoxyde de nickel par la potasse.

17. **Alliages d'argent et de cuivre** (monnaie d'argent). — La dissolution azotique est précipitée par l'acide chlorhydrique étendu, et le chlorure d'argent déterminé d'après le § 3. On précipite de la liqueur filtrée le cuivre par la potasse (§ 1er). Si l'alliage renferme de l'or, celui-ci restera à l'état de poudre brune lors de la dissolution par l'acide azotique.

18. **Alliages de l'or avec l'argent ou le cuivre** (pièces d'or et or travaillé). — Les alliages d'or et d'argent qui renferment moins de 15 % d'argent abandonnent tout l'or à l'eau régale (dont on peut le précipiter par l'acide oxalique ou le sulfate de fer), et l'argent reste indissous sous forme de chlorure. Les alliages qui renferment 80 % d'argent, traités par l'acide azotique, lui abandonnent tout l'argent, et l'or reste indissous. En traitant par l'eau régale, on peut s'assurer si une petite quantité d'argent n'aurait pas été retenue par l'or. Les alliages de 15-80 % d'argent sont d'abord fondus avec 3 parties de plomb pur, et ensuite traités par l'acide azotique, qui laisse l'or seul indissous; de la dissolution on précipite l'argent par l'acide cyanhydrique, ou, après une forte dilution, par l'acide chlorhydrique (voy. p. 43 et 44); ou bien on chauffe l'alliage laminé avec l'acide sulfurique concentré tant qu'il se dégage encore du gaz, et on sépare l'or du sulfate d'argent dissous dans l'eau bouillante.

On dissout les alliages d'or et de cuivre dans l'eau régale, et on précipite l'or par l'acide oxalique, et ensuite le cuivre par la potasse; ou bien on précipite l'or par le sulfate de fer, et le cuivre par l'hydrogène sulfuré.

19. **Alliages d'étain et de plomb** (soudures). — L'analyse se fait, d'après p. 58, par l'oxydation au moyen d'acide azotique de force moyenne, qui laisse l'étain indissous, et que l'on sépare par la filtration après avoir étendu la liqueur d'eau. On évapore la liqueur filtrée avec de l'acide sulfurique étendu jusqu'à élimination de l'acide azotique, on étend d'eau, et on recueille le sulfate de plomb sur un filtre (§ 7).

20. **Alliages d'antimoine et de plomb** (caractères d'imprimerie). — On oxyde avec l'acide azotique, et, après la sursaturation avec l'ammoniaque, on fait digérer avec du sulfhydrate d'ammoniaque jaune à l'abri de l'air. Le sulfure du plomb noir est recueilli sur un filtre desséché à 100° et taré, lavé d'abord avec du sulfhydrate d'ammoniaque étendu, ensuite avec de l'eau, et, après la dessiccation, pesé. De la liqueur filtrée on précipite le sulfure d'antimoine par l'acide sulfurique étendu; ou bien, on le transforme (d'après p. 56) en antimoniate de soude, et on le pèse comme tel ($NaO, SbO^5 : Sb = 200 : 129$); ou bien, après l'oxydation par l'acide azotique d'une certaine quantité du précipité desséché et pesé, on le dissout dans l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse, et on précipite le soufre de la dissolution étendue, additionnée d'acide tartrique, à l'état de sulfate de baryte. D'après la quantité du soufre, on calcule celle de l'antimoine. — On sépare d'une manière analogue l'arsenic du plomb; seulement on transforme le sulfure d'arsenic en acide arsénique par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, et on dose à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien (d'après p. 151).

21. **Arsenic, antimoine et étain.** — L'analyse quantitative se fait d'après p. 67.

22. **Cobalt gris** (CoS^2, $CoAs$). — En général il renferme encore du nickel et du fer, quelquefois aussi du manganèse. — On analyse de même le *kupfernickel* (Ni^2As), les *speiss de cobalt* et de *nickel* (qui renferment souvent du cuivre ou du bismuth) et la *smaltine* ($CoAs^2$).

a. On mélange dans un creuset de porcelaine environ 3 gr. du minerai, réduit en poudre très-fine, avec 6 fois autant d'un mélange de 2 ½ parties de salpêtre et de 3 parties de carbonate de soude, et on maintient en fusion pendant quelque temps au rouge sombre. Lorsque la masse s'est un peu refroidie, on traite par l'eau, on filtre, et on lessive les oxydes formés (*). La dissolution

(*) Lorsqu'on porte le creuset en porcelaine avec précaution, et en plongeant

renferme, outre le carbonate alcalin, tout l'arsenic sous forme d'acide arsénique, et tout le soufre sous forme d'acide sulfurique. On acidule cette dissolution avec l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum, et on pèse le sulfate de baryte ($BaO, SO^3 : S = 116,5 : 16$). Avec l'acide sulfurique étendu, on éloigne l'excès de baryte, on sursature avec l'ammoniaque, et on ajoute du sulfate de magnésie (et du sel ammoniac). Après avoir laissé déposer pendant plusieurs heures, on filtre le précipité, on le lave avec de l'ammoniaque étendue, et on le dessèche à 100° [($2 MgO, AzH^4O, AsO^5, HO$) : As : : 190 : 75]. — Après l'incinération du filtre, on dissout les oxydes lavés par digestion dans l'acide chlorhydrique concentré, et on précipite d'abord de la dissolution l'oxyde de fer, soit en chauffant à l'ébullition avec de l'acétate de soude, la liqueur aussi neutre que possible, soit avec le succinate de soude; on précipite ensuite à la chaleur de l'ébullition les protoxydes de nickel et de cobalt par la potasse caustique, et on les sépare d'après p. 27. — (Si le mélange des deux oxydes a été réduit à l'état métallique dans un courant d'hydrogène, et alors pesé, il n'est pas nécessaire de déterminer directement le cobalt.) — Si le minerai renferme du cuivre ou du bismuth, on les précipite, avant l'oxyde de fer, de la dissolution acide par l'hydrogène sulfuré; dans la liqueur filtrée, on transforme le fer en oxyde en chauffant avec un peu de chlorate de potasse. — Si le minerai renferme aussi du manganèse, on transforme les trois métaux en sulfures après la précipitation de l'oxyde de fer, soit en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution sursaturée d'ammoniaque, soit en calcinant dans une petite nacelle de porcelaine les oxydes lavés dans un courant d'hydrogène sulfuré. En traitant les sulfures précipités par l'acide acétique étendu ou les sulfures calcinés par l'acide chlorhydrique étendu, on dissout le manganèse seul, que l'on filtre et que l'on précipite par le carbonate de soude.

---

d'abord le bord supérieur dans une capsule avec de l'eau bouillante, et quand la masse a encore une température de 100 à 120°, le contenu se redissout facilement sans que le creuset se fende; ce qui arrive infailliblement, si on le laisse refroidir complétement.

b. Pour oxyder le minerai, on peut aussi le chauffer avec précaution et peu à peu, à la fin jusqu'à fusion tranquille, dans un creuset de porcelaine, avec **3** parties de chlorate de potasse broyé et **3** parties de carbonate de soude sec ; par précaution, on peut garnir le fond du creuset avec une couche de carbonate de soude. Avec la masse fondue, on procède comme en *a*.

c. On peut encore dissoudre le minerai dans l'acide chlorhydrique concentré en ajoutant peu à peu du chlorate de potasse ou de l'acide azotique, et on pèse à part le soufre qui aurait pu rester indissous. De la dissolution on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum ; après l'élimination de l'excès de baryte, on chauffe la dissolution avec l'acide sulfureux, et lorsqu'elle n'a plus d'odeur, on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. Après vingt-quatre heures, on jette le sulfure d'arsenic sur un filtre, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, et on le dose à l'état de $2\,MgO, AzH^4O, AsO^5$. Avec la dissolution des oxydes, on procède comme en *a*.

d. Ou bien encore, on décompose le minerai, surtout s'il renferme du plomb ou de l'argent, par le chlore gazeux, comme le fahlerz (d'après le § 23).

23. **Fahlerz** (cuivre gris) [$4\,(Cu^2S, AgS, FeS, ZnS, HgS) + (SbS^3, AsS^3)$]. — Les sulfures basiques et acides se remplacent en quantités variables dans les différents fahlerz.

Dans un tube à deux boules dont l'extrémité tournée vers en bas communique avec un récipient approprié, on décompose le minerai, réduit en poudre très-fine, dans un courant de chlore bien sec. Ce n'est que lorsque l'échauffement produit par la réaction est passé que l'on chauffe pour séparer par la sublimation les chlorures volatils des chlorures non volatils. Se volatilisent le *soufre*, l'*arsenic*, l'*antimoine*, le *mercure*, une partie du *fer* (par une forte chaleur, aussi un peu de zinc) ; et restent à l'état de chlorures non volatils, le *cuivre*, l'*argent*, le *zinc*, la plus grande partie du fer.

On recueille les chlorures *volatils* dans un mélange d'acide chlorhydrique étendu et d'acide tartrique, et on précipite la dis-

solution à chaud par l'hydrogène sulfuré. On fait digérer dans le sulfhydrate d'ammoniaque le précipité, lavé à l'hydrogène sulfuré; le sulfure de mercure demeure indissous; on le lave d'abord avec du sulfhydrate d'ammoniaque étendu, puis avec de l'eau; on le ramasse sur un filtre desséché à 100°, on le sèche et on le pèse. De la liqueur filtrée, on précipite l'arsenic et l'antimoine par l'acide sulfurique étendu, et on les sépare d'après p. 67. On précipite de la dissolution, renfermant de l'acide tartrique, le fer par le sulfhydrate d'ammoniaque, et on le pèse à l'état d'oxyde.

Les chlorures *non volatils*, par la digestion avec l'acide chlorhydrique étendu, laissent le chlorure d'argent, que l'on sépare par filtration et que l'on détermine d'après le § 3. De la liqueur filtrée, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, d'après le § 12, et on sépare ensuite le fer et le zinc (d'après le § 13).

Le mieux est de déterminer directement la quantité de soufre avec une portion du minerai. Pour cela, on l'oxyde avec 3 parties de carbonate de potasse et 3 parties de carbonate de soude sec; on traite la masse par l'eau, on acidule avec l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

La bournonite, le rothgiltigerz, les bleisteines, et d'autres minerais analogues au fahlerz par leur composition, sont analysés de la même manière.

24. **Mesotype** (natrolithe) ($NaO, SiO^3 + Al^2O^3, SiO^3 + 2HO$). — Pour déterminer l'eau, on calcine une portion du minerai desséché à 100°. — Dans une capsule en porcelaine, on fait digérer avec l'acide chlorhydrique concentré une autre portion de la masse non calcinée, jusqu'à ce qu'il se soit formé une gelée claire. On évapore à siccité, au bain-marie; on humecte le résidu avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on chauffe avec de l'eau, et on sépare la silice par la filtration; on la lave tant que les eaux de lavage troublent encore la solution d'argent, on la dessèche complétement et on la calcine avec le filtre. — De la liqueur filtrée, on précipite l'alumine (et l'oxyde de fer) par l'ammoniaque en léger excès, mais mieux par le carbonate d'ammoniaque ou le sulfhydrate d'ammo-

niaque; on lave l'alumine à l'eau bouillante, on sèche et on calcine. — On évapore à siccité la liqueur séparée de l'alumine, et, après avoir chassé le sel ammoniac par une légère calcination, on pèse le chlorure de sodium restant, et on calcule, d'après cela, la quantité de sodium (NaCl : Na = 58,5 : 31). — Si le minerai renfermait de l'oxyde de fer, on le sépare de l'alumine encore avant la calcination, en faisant bouillir avec de la potasse caustique, après avoir d'abord chauffé la dissolution acide des deux oxydes avec un peu de sulfite de soude. La dissolution alcaline de l'alumine est sursaturée avec l'acide chlorhydrique, puis chauffée à l'ébullition avec un peu de chlorate de potasse, et l'alumine précipitée par le carbonate d'ammoniaque ou le sulfhydrate d'ammoniaque. — On essaye la pureté de l'acide silicique obtenu par l'analyse d'un silicate d'après p. 127. L'alumine précipitée (et l'oxyde de fer), traitée par l'acide chlorhydrique, évaporée à siccité, et de nouveau traitée par l'acide chlorhydrique, abandonne un léger résidu de silice, que l'on doit filtrer et ajouter à la quantité déjà obtenue.

25. **Prénite** ($2CaO, SiO^3 + Al^2O^3, SiO^3 + HO$). — On détermine la quantité d'eau du minerai réduit en poudre fine par la calcination, et on décompose ensuite le résidu de la calcination par l'acide chlorhydrique concentré, pour séparer la silice, comme dans le natrolite. On sursature très-légèrement avec l'ammoniaque la liqueur séparée par la filtration de la silice, on filtre l'alumine à l'abri de l'air, et on précipite de la liqueur filtrée la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. L'alumine, qui contient un peu de silice et de chaux, est de nouveau précipitée par l'ammoniaque (ou le sulfhydrate d'ammoniaque) après la séparation de la silice, et la liqueur filtrée calcaire ajoutée à la quantité générale. L'oxyde de fer est séparé de l'alumine comme dans le § 24. — L'analyse de la stilbite ($CaO, SiO^3 + Al^2O^3 + 6HO$) se fait de la même manière, avec ce changement toutefois, que l'on décompose le minerai non calciné par l'acide chlorhydrique, comme le natrolite et la plupart des autres zéolithes.

26. **Olivine** ($3(FeO,MgO) + SiO^3$). — Renferme en général

des traces de protoxydes de nickel et de manganèse, quelquefois aussi du cuivre et de l'étain.

Pour la séparation de l'acide silicique, on procède comme dans le § 24 : on élimine par l'hydrogène sulfuré les traces de cuivre et d'étain renfermées dans la liqueur filtrée ; après avoir oxydé la liqueur par le chlorate de potasse, on précipite d'abord l'oxyde de fer par l'ébullition avec l'acétate de soude ou par le succinate d'ammoniaque ; ensuite, de la liqueur sursaturée d'ammoniaque, les protoxydes de nickel et de manganèse par l'hydrogène sulfuré, et enfin la magnésie par le phosphate de soude.

27. **Feldspath** ($KO,SiO^3 + Al^2O^3, 3SiO^3$). — a. ***Détermination de la silice et de l'alumine*** (oxyde de fer). Le minerai porphyrisé et fortement desséché est intimement mêlé avec 4 fois son poids de carbonate sodopotassique, et fondu pendant un quart d'heure à la chaleur rouge poussée peu à peu au vif. On place le creuset encore chaud sur une plaque de fer froide ; la masse refroidie se sépare alors plus facilement des parois du creuset, et on la sursature avec l'acide chlorhydrique dans un verre à pied couvert. Après la complète décomposition, on précipite, détermine, et assaie la silice et l'alumine comme plus haut (§ 24 et 25). Si le feldspath renferme de la chaux, on précipite l'alumine par l'ammoniaque, et ensuite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

b. ***Détermination de la potasse*** (***et de la soude***). Une seconde portion de la poudre minérale, placée dans une petite capsule en porcelaine et arrosée d'acide sulfurique étendu, est décomposée (d'après p. 126) par les vapeurs d'acide fluorhydrique dans un appareil de plomb. Après la décomposition complète, on évapore à siccité et on chauffe avec l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que tout le fluorure de silicium et l'acide sulfurique en excès soient chassés. De la dissolution du résidu dans l'acide chlorhydrique, on précipite l'alumine et l'oxyde de fer avec le carbonate d'ammoniaque, et on évapore la liqueur filtrée à siccité. Après avoir chassé le sulfate d'ammoniaque par une calcination ménagée, en dernier lieu, dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque, en tenant un morceau de ce sel dans l'intérieur du creuset, on pèse

le sulfate alcalin neutre. — S'il y a de la soude, on la sépare, d'après le § 8, par le chlorure de platine avec addition d'un peu d'acide chlorhydrique. Par des calcinations répétées avec le sel ammoniac, on transforme le sulfate de potasse et de soude en chlorures plus faciles à séparer.

Lorsqu'on veut déterminer tous les éléments du minéral avec une seule portion, la désagrégation s'effectue par une forte calcination avec 4 à 5 fois son poids d'hydrate ou de carbonate de baryte ; après la séparation de la silice de la masse délayée par l'acide chlorhydrique, on précipite d'abord la baryte par des additions fractionnées d'acide sulfurique étendu.

28. **Verre** (silicate de chaux et de potasse ou de soude, souvent aussi de l'oxyde de plomb), renfermant un peu d'oxyde de fer et de manganèse, de l'alumine, de la magnésie.

La désagrégation et le dosage des alcalis se font comme pour le feldspath (§ 27). Après l'élimination de l'acide silicique, on précipite d'abord, après l'addition d'eau chlorée, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, et l'alumine, avec l'ammoniaque, ensuite la chaux avec l'acide oxalique, et la magnésie avec le phosphate de soude. — L'oxyde de plomb est précipité par l'hydrogène sulfuré, après la séparation de la silice.

29. **Augite** et **hornblende** (silicates de chaux, de magnésie, d'alumine, de protoxyde de fer, et de manganèse).

La désagrégation du minerai bien pulvérisé s'opère par la fusion avec 4 parties de carbonate sodopotassique. On décompose la masse fondue par l'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide azotique, et on sépare la silice comme d'ordinaire; on ajoute à la liqueur filtrée de l'eau de chlore, et on précipite l'alumine, l'oxyde de fer, et l'oxyde de manganèse (un peu de magnésie), par l'ammoniaque, et de la liqueur filtrée, la chaux et la magnésie, comme d'ordinaire. — On dissout dans l'acide chlorhydrique le précipité par l'ammoniaque, on chauffe à l'ébullition, et on précipite, de la liqueur refroidie et étendue de beaucoup d'eau, l'oxyde de fer et l'alumine par le carbonate de soude. (Le bicarbonate qui se forme

retient en dissolution le protoxyde de manganèse, la magnésie et la chaux.) On précipite ensuite le protoxyde de manganèse par l'hypochlorite de soude; les autres oxydes sont séparés comme d'ordinaire. — L'oxyde de fer et l'alumine peuvent aussi être précipités par le carbonate de baryte.

30. **Os calcinés** (phosphates de chaux tribasique et de magnésie, plus carbonate de chaux et de fluorure de calcium).

On dissout dans l'acide chlorhydrique les os calcinés à blanc, on chauffe quelque temps, on sursature avec l'ammoniaque, on redissout le précipité dans aussi peu d'acide que possible, et on ajoute un peu d'acétate de soude. Il reste en général des traces de phosphate de fer, que l'on sépare sur un filtre et que l'on pèse. Si le précipité blanc est de quelque importance, on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce qu'il ait disparu. De la dissolution, on précipite la chaux par l'oxalate de potasse; on sursature la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque, qui précipite toute la magnésie ainsi que l'acide phosphorique qui lui correspond. On sépare le reste de l'acide phosphorique de la liqueur filtrée avec le sulfate de magnésie (le sel ammoniac et l'ammoniaque).

Ou bien on chauffe les os et 2 à 3 parties d'étain métallique pur avec de l'acide azotique d'une force moyenne, jusqu'à complète oxydation; on étend d'eau et on filtre. Ce que le phosphate d'étain pèse plus que la quantité d'oxyde, calculée d'après l'étain employé, c'est de l'acide phosphorique. Dans la liqueur filtrée, on détermine la chaux et la magnésie comme d'ordinaire.

Pour la détermination du fluor, on procède comme à la p. 121, ou bien on calcule la quantité d'après la chaux, après avoir déduit le carbonate et le phosphate tribasique. — Pour déterminer la partie solide des os, on les nettoie et on les traite par l'eau, après les avoir réduits en morceaux, et on les sèche ensuite à 150° : une portion sert à la détermination de l'acide carbonique; une autre, on l'incinère.

31. **Cendres** (sels de potasse, de soude, de magnésie, d'oxyde de fer (plus rarement de protoxyde de manganèse) avec

l'acide carbonique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, le chlore (quelquefois le brome, l'iode et le fluor), et l'acide silicique).

On charbonne la substance végétale ou animale, et on la calcine dans un moufle, doucement et sans aucune agitation, jusqu'à ce que tout le charbon ait disparu. Si on a auparavant desséché à 100° et pesé la substance (ou une partie), on peut déduire de la quantité des cendres celle des éléments organiques; la cendre obtenue est broyée et enfermée dans un flacon bouché.

a. *Acide carbonique.* — On le détermine dans une portion des cendres par son élimination dans un appareil pour le dosage de l'acide carbonique.

b. *Chlore.* — On décompose une portion des cendres par l'eau acidulée d'acide azotique, et on précipite de la liqueur filtrée le chlore par l'azotate d'argent sous forme de chlorure d'argent.

c. *Acide silicique* et *autres éléments.* — On décompose une plus grande portion de cendres (4-5 gram.) avec de l'acide chlorhydrique en excès, et on sépare l'acide silicique comme à l'ordinaire (*); on pèse ou on mesure la liqueur séparée de la silice. Dans une première portion, on détermine l'acide sulfurique en précipitant par le chlorure de baryum; dans une deuxième, la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, et l'acide phosphorique; enfin, dans une troisième, les alcalis.

Si, comme c'est le cas pour les cendres de graines, toutes les bases ou au moins la majeure partie d'elles sont sous forme de phosphates, on procède exactement comme pour l'analyse des os; on sursature d'abord avec l'ammoniaque et puis avec l'acide acétique (résidu : phosphate de fer, Fe^2O^3, PO^5); on précipite la chaux par l'oxalate de potasse; *une partie* de l'acide phosphorique et *toute* la magnésie, par l'addition d'ammoniaque, et le *reste* de l'a-

(*) Si la cendre renfermait encore du charbon et du sable, comme c'est souvent le cas, ils resteront indissous avec la silice. Par des cuissons répétées avec une lessive de potasse étendue dans une capsule en platine, on enlève l'acide silicique; on recueille le charbon et le sable sur un filtre pesé; la silice est de nouveau précipitée de sa dissolution alcaline par l'évaporation avec l'acide chlorhydrique.

cide phosphorique par un sel magnésien. Lorsqu'on a affaire à des cendres plus pauvres en acide phosphorique, d'après ce mode d'opérer (c'est-à-dire après la précipitation de la chaux par l'acide oxalique, et la sursaturation de la liqueur filtrée par l'ammoniaque) *une partie* ou *toute* la magnésie reste en dissolution; on dose cette quantité restée en dissolution, en la précipitant avec le phosphate de soude, ou, si la liqueur filtrée doit encore servir à la détermination des alcalis, par le phosphate d'ammoniaque.

Si la cendre renferme, outre l'oxyde de fer et l'acide phosphorique, aussi du protoxyde de manganèse, on détermine d'abord le phosphate de fer préexistant; on ajoute ensuite à la liqueur filtrée un volume déterminé d'une liqueur titrée de perchlorure de fer, et on chauffe à l'ébullition. D'après le poids de ce précipité lavé à l'eau bouillante et calciné, on calcule celui de l'acide phosphorique en déduisant le poids de l'oxyde de fer ajouté et en ajoutant celui de l'acide phosphorique qui se trouvait dans les cendres à l'état de phosphate de fer. — Dans la liqueur filtrée qui contient tout le protoxyde de manganèse, la chaux et la magnésie, on détermine ces oxydes comme toujours (§ 11). Pour la détermination des *alcalis*, on ajoute à la dissolution de l'acide oxalique, puis un excès d'ammoniaque, et s'il y a encore de la magnésie, du phosphate d'ammoniaque. On lave le précipité avec de l'eau ammoniacale; on évapore un peu la liqueur filtrée pour chasser l'ammoniaque, et à la liqueur encore chaude, on ajoute de l'acétate de plomb. L'excès du plomb est éliminé par le carbonate d'ammoniaque et un peu d'ammoniaque libre. La liqueur filtrée est évaporée à siccité, les sels ammoniacaux chassés par une légère calcination, et les alcalis dosés à l'état de chlorures. Leur séparation a lieu d'après le § 8. Si la cendre renferme de l'*iode*, on le détermine avec une portion particulière, que l'on précipite par la solution de palladium; après douze heures, on recueille le précipité noir (PdI) sur un filtre taré, on le sèche sur l'acide sulfurique et on le pèse. Le fluor ne peut pas être déterminé dans la cendre des plantes.

32. **Eaux minérales** (eaux salées, eau de la mer, eau de fontaine).

Dans l'analyse des eaux minérales, il faut prendre en considération les corps suivants :

a. *Acides* (ou *corps haloïdes*). — Acide carbonique (libre ou combiné aux bases), hydrogène sulfuré (libre ou à l'état de sulfures solubles), acide silicique (acide borique), acide sulfurique, acide phosphorique, chlore, brome, iode (fluor), acide azotique et acide humique.

Bases. Potasse, soude (lithine), ammoniaque, magnésie, chaux (baryte, strontiane), protoxydes de fer et de manganèse, alumine; parmi les métaux lourds, il pourrait y avoir, en petites quantités, du cuivre, du plomb, de l'étain, de l'antimoine, de l'arsenic (dans l'eau des mines, aussi du zinc).

On nomme *eaux salines gazeuses* celles qui, outre de l'acide carbonique libre qui tient en dissolution des carbonates alcalino-terreux, sont encore riches en chlorures (ou sulfates); elles donnent par l'ébullition un précipité, la liqueur filtrée est *neutre* et renferme encore de la chaux ou de la magnésie à l'état de sel soluble. Les eaux *alcalines gazeuses* renferment en outre un carbonate alcalin; elles ont une réaction alcaline après une ébullition prolongée, et l'eau filtrée ne contient point de sel de chaux ou de magnésie soluble. On donne aussi le nom d'*eaux ferrugineuses* à celles qui sont riches en carbonate ferreux et d'*eaux sulfureuses* à celles qui renferment de l'hydrogène sulfuré.

1° On détermine le poids spécifique de l'eau dans un flacon de **100** grammes environ, et par là on connaît le poids de **50, 100, 200** centm. c. d'eau, que l'on peut pour lors mesurer pour les déterminations suivantes

2° *Acide carbonique* (libre et combiné). A un volume déterminé d'eau fraîchement puisée à la source, on ajoute un mélange d'ammoniaque et de chlorure de calcium (ou de chlorure de baryum); on recueille le précipité, lorsqu'il est devenu cristallin, sur un filtre taré, à l'abri de l'air; après l'avoir lavé on le sèche à **100°** et on en déduit la quantité d'acide carbonique. Le précipité qui est resté adhérent à la bouteille est, après le lavage de celle-ci, dissous dans

quelques gouttes d'acide chlorhydrique et reprécipité par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, et porté seulement alors sur le même filtre, lorsque le précipité qui s'y trouve est déjà lavé. —Si du poids d'acide carbonique obtenu, et ramené à une quantité déterminée d'eau, on déduit celui de l'acide qui est précipité par l'ébullition de l'eau, combiné à la chaux, à la magnésie et au protoxyde de fer, et que l'on trouve par le dosage de ces bases, on connaîtra la quantité d'acide carbonique *libre*. — Si on fait bouillir l'eau et que l'on recueille les gaz qui se dégagent sur le mercure ou dans un tube vide, on apprendra, après l'absorption de l'acide carbonique par l'hydrate de potasse, si l'eau renfermait encore d'autres gaz (oxygène, azote ou hydrogène carboné).

3° *Hydrogène sulfuré* (libre ou combiné). — A un volume d'eau déterminé (pas trop petit), on ajoute un peu d'empois d'amidon et ensuite goutte à goutte, avec une burette, une dissolution titrée d'iode dans l'iodure de potassium, jusqu'à ce que la couleur bleue de l'iodure d'amidon devienne sensible. Si l'eau est alcaline, on la neutralise avec l'acide acétique (ou on ajoute du chlorure de baryum); si elle est chaude, on la laisse d'abord refroidir à l'abri de l'air. D'après la quantité d'acide employée, on calcule la quantité d'hydrogène sulfuré (I : SH = 127 : 17).

4° *Totalité des éléments fixes.* — On évapore avec précaution à siceité environ 200 à 300 gr. d'eau dans une capsule en platine, on chauffe le résidu à 150 ou 200°, et on pèse après le refroidissement.

5° *Chlore* (brome et iode). — On précipite l'eau acidulée avec l'acide azotique par l'azotate d'argent, et on détermine le chlorure d'argent (§ 3). — On trouve et on détermine le brome et l'iode dans les eaux mères (voy. p. 110 et 112).

6° *Acide sulfurique.* — On précipite l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique par le chlorure de baryum.

7° *Carbonate de protoxyde de fer, de chaux, de magnésie* (de protoxyde de manganèse et alumine). — On fait bouillir très-longtemps une plus grande quantité d'eau (500 à 600 grammes) dans un ballon, on filtre et on dissout le précipité lavé dans l'acide chlorhydrique; on en précipite l'oyxde de fer (et l'alumine) par l'ammoniaque, la chaux par l'oxalate de potasse, la magnésie par le

phosphate de soude. (Si la quantité de manganèse est plus grande, on procède d'après le § 11.)

8° *Acide silicique* (et totalité de l'*oxyde de fer* et des *terres alcalines*). — On évapore à siccité une certaine quantité d'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique, et on redissout dans l'acide chlorhydrique étendu, qui laisse la silice. Dans la liqueur filtrée, on détermine la totalité de l'oxyde de fer et des terres alcalines comme plus haut.

9° *Alcalis.* — On réduit l'eau à la moitié dans un ballon, on ajoute de l'*eau de baryte*, on précipite la liqueur filtrée avec le carbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque libre, on filtre, et on évapore à siccité (s'il n'y a pas de chlorures, on ajoute du sel ammoniac); on pèse le résidu légèrement calciné, et on sépare la potasse et la soude d'après le § 8.

10° *Carbonate de soude* (dans les eaux alcalines gazeuses). — On fait bouillir l'eau quelque temps, on filtre, et on détermine dans une partie de la liqueur filtrée la quantité de chlore, après avoir acidulé avec l'acide azotique; dans l'autre partie, on détermine la quantité de chlore en acidulant avec l'acide chlorhydrique, évaporant à siccité, calcinant légèrement et redissolvant dans l'eau. On calcule la quantité de carbonate de soude d'après la différence de poids des deux précipités de chlorure d'argent ($AgCl : NaO, CO^2 = 143,5 : 53$).

11° *Chaux et magnésie* (à l'état de sels solubles dans les eaux salines gazeuses).— On précipite la chaux à l'état d'oxalate et ensuite la magnésie à l'état de phosphate, après avoir fait longtemps bouillir l'eau pour la débarrasser des carbonates alcalino-terreux (nº 7).

12° On recherche la *lithine* (d'après la page 3) dans les eaux mères; la *strontiane*, la *baryte*, aussi l'*alumine* et le *protoxyde de manganèse*, ainsi que le *fluor* et l'*acide phosphorique*, dans les stalactites et les dépôts ocracés que les eaux gazeuses laissent déposer au contact de l'air ou par la chaleur. Pour déceler l'*ammoniaque*, on évapore une assez grande quantité d'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique, et on fait bouillir le résidu avec une lessive de potasse en excès en recueillant les vapeurs dans l'acide chlorhydrique. On découvre l'*acide borique* en évaporant de l'eau addi-

tionnée d'un peu de carbonate de soude, en acidulant avec l'acide chlorhydrique et en essayant avec du papier de curcuma (p. 122); on recherche l'acide azotique d'après la page 100.

13° Pour la recherche de l'*arsenic* (cuivre, plomb, étain, antimoine), on dissout complétement dans l'acide chlorhydrique une quantité assez grande du dépôt ocracé, on fait bouillir avec l'acide sulfureux, et on sursature avec l'hydrogène sulfuré, ou bien on recherche l'arsenic dans l'appareil de Marsh.

14° *Matières organiques.* — Lorsqu'une eau renferme des matières organiques, le résidu de l'évaporation brunit par une chaleur plus forte. Pour découvrir les acides humiques, on fait bouillir le dépôt ocracé pendant des heures avec la potasse, et on ajoute de l'acétate de cuivre à la liqueur filtrée sursaturée d'acide acétique, l'acide apocrénique se précipite; si la liqueur filtrée donne par la chaleur un nouveau précipité avec le carbonate d'ammoniaque, c'est qu'il y avait de l'acide crénique.

33. **Alcalimétrie** (détermination de la richesse de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque liquide en alcali caustique ou carbonaté).

a. *Essai volumétrique* par la saturation d'une quantité de carbonate alcalin pesée, avec une dissolution titrée d'acide sulfurique étendu (ou d'acide oxalique). — Pour préparer la liqueur acide normale, on étend environ 70 gram. d'acide sulfurique anglais avec 600 gr. d'eau, et on détermine combien il faut de volumes de ce mélange refroidi, pour saturer 5, 3 gr. (= 1/10 d'éq.) de carbonate de soude pur et sec. On dissout 5,3 gram. de carbonate de soude fraîchement calciné dans l'eau bouillante, et on colore la dissolution avec un peu de teinture de tournesol, et avec la burette, on y ajoute l'acide goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur de la dissolution ait passé du rouge lie de vin au rouge pelure d'oignon, et que des raies, faites avec la liqueur sur du papier de tournesol, commencent aussi à rester rouges après la dessiccation. On détermine alors le volume de l'acide employé, et on ajoute à tout le mélange acide assez d'eau pour que 100 centm. c. de cet acide étendu saturent exactement 5,3 de carbonate de soude pur. A-t-on, par exemple,

employé 37 centm. c., il faudra étendre chaque 37 centm. c. pour en faire 100 centm. c.; on mesure donc le tout, et on étend d'eau jusqu'au volume calculé, et on contrôle l'exactitude du mélange par un nouvel essai. On conserve dans un vase bien bouché cet acide normal, qui dans 1,000 centm. c. (1 litre) renferme 49 gr. de SO^3,HO (= 1 éq.). — Ou bien on dissout dans l'eau 63 gr. (= 1 éq.) d'acide oxalique sec que l'on a purifié par une nouvelle cristallisation ($C^2O^3, 3\,HO$), et on étend à 1,000 centm. c. (à 17,5°).

100 centm. c. de chacun de ces acides normaux renferment $^1/_{10}$ d'éq. d'acide, et par conséquent saturent $^1/_{10}$ d'éq. d'un alcali caustique ou carbonaté ; ainsi :

5,3	gram. de carbonate de soude, ou	3,1	gram.	de soude caustique.
6,92	— de carbonate de potasse, ou	4,72	—	de potasse.
		1,70	—	d'ammoniaque.

Ainsi, si on prend 5,3 gr. ou 3,1 gr. d'une soude pour les saturer, les centm. c. employés indiqueront, dans le premier cas, la quantité de carbonate, dans le second, la quantité de soude caustique (*).

On obtient les résultats les plus exacts lorsqu'on chauffe à l'ébullition la dissolution alcaline presque saturée, et qu'on ajoute un léger excès (5 à 10 centm. c.) d'acide normal. Ceci permet d'éloigner tout l'acide carbonique, et au moyen d'une liqueur titrée de soude (§ 34) on détermine l'excès d'acide ajouté, et que l'on déduit de la quantité totale d'acide employée. Comme l'acide normal et la liqueur de soude normale se saturent volume à volume, il suffit de retrancher le volume de la soude employée de celui de l'acide. Le reste des centm. c. indique la richesse alcaline en centièmes.

b. *Par la détermination de l'acide carbonique.* — On décompose le carbonate alcalin, dans lequel on a déterminé l'eau par la calcination, par l'acide sulfurique, dans un appareil à acide carbonique, et on calcule la quantité du carbonate alcalin ou de l'alcali

(*) Si la burette contient 50 centm. c., et si chaque *division* correspond à 0,5 centm. c , les *divisions* employées indiqueront la quantité en centièmes, si on prend la moitié des quantités indiquées plus haut; ainsi 2,65 gr. de carbonate de soude, 3,46 gr. de carbonate de potasse.

caustique d'après la perte du poids. Ainsi, si on prend 6,28 gr. de potasse ou 4,82 de soude et qu'on divise par 2 le nombre de centigrammes d'acide carbonique dégagé, on obtient la quantité de carbonate alcalin en centièmes. Si la potasse ou la soude renfermait de l'alcali caustique, on le reconnaîtrait à ce que leur dissolution, après l'addition d'un excès de chlorure de baryum, a une réaction alcaline.

34. **Acidimétrie.** — Les méthodes acidimétriques reposent sur les mêmes principes que les alcalimétriques.

a. *Essai volumétrique.* — Pour l'alcali normal, on prend une dissolution de soude caustique complétement décarbonatée, qui est titrée de façon que 100 centm. c. saturent exactement 100 centm. c. d'acide normal (par conséquent $^1/_{10}$ d'équivalent de chaque acide) (*). Le mieux est de peser une quantité multiple de l'acide à essayer et de l'étendre à un volume déterminé; par exemple : $5 + 4,9$ gr. d'acide sulfurique, que l'on étendra d'eau jusqu'à 250 centm. c., et dont on prendra 50 centm. c. pour chaque essai. On colore l'acide avec quelques gouttes de teinture de tournesol, on chauffe, et on ajoute, en agitant toujours, de la liqueur alcaline titrée (le mieux, à la fin, avec une burette divisée en $^1/_{10}$ de centm. c.) jusqu'à ce que la couleur passe du violet au bleu. Les centm. c. de la liqueur normale employés donnent immédiatement l'acide en centièmes.

b. *Par la détermination de l'acide carbonique.* — Dans un appareil approprié à la détermination quantitative de l'acide carbonique, on introduit un poids déterminé d'acide aqueux avec un excès de bicarbonate de soude pur, et on calcule la quantité d'acide anhydre d'après le poids de l'acide carbonique, dont on favorise l'élimination en chauffant de 50 à 60°. Chaque équivalent de

---

(*) On conserve la liqueur de soude normale dans une bouteille dont le bouchon est traversé par un tube à chlorure de calcium, ce tube renferme un mélange de sel de Glauber et de chaux caustique; le tube extérieur étroit permet librement l'accès de l'air, mais tout l'acide carbonique est retenu par le mélange.

l'acide à essayer dégage 2 équivalents d'acide carbonique. Si on prend pour cette détermination : acide sulfurique, 0,909; acide azotique, 1,23 ; acide chlorhydrique, 0,83; acide acétique, 1,16 gr., le nombre de centigr. que l'on perd par le dégagement de l'acide carbonique exprime le valeur de l'acide anhydre en centièmes. Lorsque les acides sont fortement étendus, comme le vinaigre, il convient de prendre 40 à 60 fois le poids ci-dessus.

35. **Chlorométrie** (essai du chlorure de chaux). — Le chlorure de chaux contient de l'hypochlorite de chaux, du chlorure de calcium et de l'hydrate de chaux, en quantités variables; sa valeur dépend de la quantité d'hypochlorite ou de la quantité de chlore qu'en dégagent les acides. C'est sur la détermination de ce chlore que repose la chlorométrie.

a. *Au moyen de l'acide arsénieux.* — On dissout 14 gr. d'acide arsénieux dans une lessive de potasse, et on étend cette dissolution jusqu'à 1 litre (1,000 centm. c. = 2,000 divisions de la burette). 100 divisions (50 centm. c.) renferment donc 0,7 gr. d'acide arsénieux, qui exigent 0,5 gr. de chlore pour être transformés en acide arsénique ($AsO^3 : 2\,Cl = 99 : 71$).

On broie 5 gr. de chlorure de chaux avec de l'eau, on le verse dans un cylindre, et on étend d'eau jusqu'à 100 centm. c. On verse alors 50 centm. c. de la solution arsenicale dans un verre à pied, on étend d'eau, on sursature avec l'acide chlorhydrique, et on colore en bleu avec une goutte de solution d'indigo; on y verse maintenant avec la burette la dissolution de chlorure de chaux aussi longtemps que la couleur bleue n'a pas complétement disparu. On ajoute de nouveau une goutte de dissolution d'indigo, et ensuite, goutte à goutte, de la dissolution de chlorure de chaux, en agitant continuellement jusqu'à ce que la couleur ait complétement disparu. Dans le volume employé de la dissolution de chlorure de chaux, il y avait 0,5 gr. de chlore. Avait-on, par exemple, employé 90 divisions de la burette (45 centm. c.) de dissolution de chlorure de chaux, 5 gr. de chlorure de chaux renferment 1,1 gr. de chlore, ou 100 parties de chlorure de chaux contien-

nent 22,2 parties de chlore décolorant. — 1,000 centm. c. de chlore gazeux pèsent 3,1932 gr. à la température de 0° et à la pression atmosphérique de 0,760 m.

b. *Au moyen du sulfate de fer.*— On dissout dans l'eau 3,915 gr. de sulfate de fer pur (précipité par l'alcol), on ajoute de l'acide chlorhydrique, et ensuite, sous une continuelle agitation, la dissolution du chlorure de chaux, jusqu'à ce qu'il ne reste plus de protosel de fer, par conséquent jusqu'à ce que le ferricyanure de potassium ne soit plus précipité en bleu. La dissolution du chlorure de chaux employé renfermait 0,5 gr. de chlore (2 [FeO, SO^3, 7 HO] : Cl = 278 : 35,5).

Cet essai devient plus exact si, à 3,915 de sulfate de fer dissous dans l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique, on ajoute une quantité de chlorure de chaux insuffisante pour la complète oxydation (environ 2 gr., ou 40 centm. c., de la dissolution), et que l'on termine ensuite l'oxydation par une solution titrée de permanganate de potasse. Supposons par exemple qu'après l'addition de 2 gr. de chlorure de chaux, il ait encore fallu 20 divisions d'une solution de permanganate de potasse, dont 45 divisions oxydent 1,0 gr. de fer ou 4,964 de sulfate de fer (§ 38), les 2 gr. de chlorure de chaux auront oxydé 3,915 — 2,206 = 1,709 de sulfate de fer : — 3,915 : 0,5 = 1,709 : x = 0,218 gr. de chlore que contiennent les 2 gr. de chlorure de chaux.

c. Ou bien on détermine la valeur du chlorure de chaux au moyen d'une dissolution d'iode et de l'acide sulfureux d'après le § 37, *c.*

La quantité que le chlorure de chaux chimiquement pur doit renfermer est de 48,9 %; rarement il contient les deux tiers de cette quantité.

36. **Essai de manganèse.** — *a.* On détermine l'humidité par une dessiccation à 100°.

b. Dans un appareil à acide carbonique à deux matras, on introduit environ 3 gr. de manganèse réduit en poudre très-fine et 7,5 gr. d'oxalate neutre de potasse et un peu d'eau, puis on ajoute de l'acide sulfurique, et, après que la décomposition est com-

plète, on détermine l'acide carbonique qui s'est dégagé par la perte de poids qu'aura éprouvée l'appareil refroidi. D'après la quantité de l'acide carbonique, on calcule celle du peroxyde ($2\,CO^2 : MnO^2 = 44 : 43{,}6$). Si l'on a pris exactement **2,98** gr. de manganèse, on obtient le poids du peroxyde en centièmes en divisant celui de l'acide carbonique par **3**. — Le bon manganèse est cristallin et donne une poudre noire; après la dessiccation, il ne dégage que peu ou point d'eau.

c. Ou bien, dans un petit ballon muni d'un tube à dégagement, on dégage tout le chlore que peut fournir une quantité connue de peroxyde de manganèse chauffé avec un excès d'acide chlorhydrique concentré; on recueille le chlore dans un lait de chaux ou dans une lessive de soude étendue, et, par un essai chlorométrique, on détermine la quantité de chlore décolorant.

d. L'essai volumétrique avec l'acide sulfureux et l'iode est le plus exact (§ 37, *d*).

37. **Méthodes volumétriques avec l'acide sulfureux et l'iode.** — Elles reposent sur ce principe, que, dans une liqueur qui ne renferme que 4 centièmes % d'acide sulfureux, l'iode et l'acide sulfureux se transforment en acide iodhydrique et en acide sulfurique en absorbant un équivalent d'eau. Ce mode d'analyse est applicable à tous les corps qui dégagent du chlore avec l'acide chlorhydrique. On fait passer le chlore dans une dissolution d'iodure de potassium, on détermine l'iode mis en liberté au moyen d'acide sulfureux étendu, et on calcule d'après cela la quantité du corps à déterminer. Cette méthode exige trois liqueurs normales :

1° Une dissolution aqueuse d'iodure de potassium, renfermant environ **1** gr. d'iodure par **10** centm. c. (cette dissolution ne doit pas se colorer par l'addition d'acide chlorhydrique pur).

2° Une dissolution étendue d'acide sulfureux qui renferme, dans **10,000** parties environ, **3** parties d'acide sulfureux anhydre. — Pour préparer cette liqueur, on ajoute à **20** litres d'eau la contenance d'une petite mesure graduée d'acide sulfureux concentré, on essaye **50** centm. c. de cette liqueur, mêlée avec la liqueur nor-

male d'iode, après y avoir ajouté un peu d'empois d'amidon clair. S'est-on servi de *T* divisions de liqueur iodée jusqu'à l'apparition de la couleur bleue, comme l'iode contenu dans une division égale à peu près 0,0025 gr., on ajoute encore $\frac{48}{T}$ de la petite mesure d'acide sulfureux concentré à la dissolution étendue de l'acide; cette dissolution renferme alors approchant 0,03 % d'acide sulfureux.

3° *Liqueur normale d'iode.* — On dissout *g* grammes d'iode pur, desséché sur le chlorure de calcium, dans une dissolution concentrée d'iodure de potassium, et on étend la liqueur brune au volume de $\frac{g}{0,005}$ centm. c., si une division de la burette=0,5 centm. c. Chaque division renferme alors 0,0025 gr. d'iode. Par exemple : $g = 5$ gr. donnent $\frac{0,005}{5} = 1,000$ centm. c.— L'iode renferme toujours des traces de chlore; *y* de chlore agissent toujours comme $\frac{127,1}{35,5} \times y$ d'iode; le véritable titre d'iode contenu dans une division de la burette est le plus sûrement déterminé par une analyse volumétrique du carbonate de potasse (d'après *a*). — Des nombreuses applications de cette méthode des volumes, il suffira de quelques exemples :

a. ***Chromates*** — Bouillis avec l'acide chlorhydrique, ils dégagent tous, pour 2 équivalents d'acide chromique, 3 équivalents de chlore, qui précipitent de la dissolution d'iodure de potassium, 3 équivalents d'iode : $2CrO^3 + 6HCl = Cr^2Cl^3 + 6HO + 3Cl$. Ainsi 1 équivalent de chromate acide de potasse correspond à 3 équivalents d'iode. — Dans un petit ballon d'une capacité de 30 à 40 centm. c., on introduit 0,2 à 0,4 gram. de sel à essayer, et on le remplit aux deux tiers d'acide chlorhydrique fumant. Au moyen d'un tube fixé au ballon par un tube en caoutchouc sans ligature, on fait arriver le chlore qui se dégage, par une ébullition de 2 à 3 minutes, dans une cornue renversée d'une capacité de 160 centm. c., remplie d'une dissolution normale d'iodure de potassium; le col de la cornue doit former ventre pour pouvoir recevoir le liquide refoulé. Dans l'ouverture du tube à dégagement, on introduit une petite boule en verre, dont le manche est fermé à la lampe, pour ser-

vir de soupape. Lorsque le dégagement de chlore a cessé, on vide le contenu de la cornue dans un verre à pied, et on y ajoute autant de volume d'acide sulfureux étendu, jusqu'à ce que la couleur brune ait complétement disparu; et après avoir ajouté quelques centimètres cubes d'eau amidonnée, on détermine, au moyen de la solution normale d'iode, combien il en faut de divisions pour faire apparaître la couleur bleue (par conséquent, pour l'oxydation de l'acide sulfureux en excès). Soit t' le nombre de divisions; les n d'acide sulfureux ont exigé les x d'iode mis en liberté par le chlore, plus at' d'iode, si a représente la correction du titre de l'iode d'une division, que l'on trouve de la même manière (voyez plus bas). — On détermine maintenant combien un volume d'acide sulfureux décolore de divisions de solution d'iode; soit t ce nombre. D'après le premier essai, n volumes d'acide sulfureux exigent $x + at'$; d'après le second, $n.\ at$, d'où $x = a\,(nt\text{-}t')$. D'où x', la quantité de chromate acide de potasse pur renfermé dans la quantité du sel pris pour l'expérience

$$x' = \frac{K + O + 2Cr + 6O}{3I} a\,(nt\text{-}t')\ (*).$$

Si on emploie du chromate acide de potasse, purifié par plusieurs cristallisations, complétement anhydre, l'équation

$$a = \frac{3IA}{(K + O + 2Cr + 6O)\ (nt\text{-}t')}$$

nous donne la quantité d'iode pur, contenu dans l'iode impur de chaque division, si A représente la quantité de chromate acide de potasse.

(*) Par exemple: que la quantité de chromate acide de potasse employée soit $A = 0{,}2943$ gr.; le nombre des volumes d'acide sulfureux $n = 3$; $t = 103{,}7$; $t' = 16$ et $a = 0{,}0025387$ gr. d'iode; les 3 volumes d'acide sulfureux exigeront $3 \times (103{,}7 \times 0{,}0025387)$ gr. d'iode. Mais ils exigent aussi $x + 16 \times 0{,}0025387$.

De ce que $3\,(103{,}7 \times 0{,}0025387) = x + 16 \times 0{,}0025387$, il s'ensuit que $x = 0{,}0025387\ ([3 \times 103{,}7] - 16) = 0{,}74917$ gr. d'iode.

$381{,}3 : 148{,}6 = 0{,}74917 : x' = 0{,}2919$ gr. Les 0,2943 de sel employé renfermaient donc 0,2919 gr. (ou 99,18 %) de sel pur.

b. ***Iode.*** — On dissout quelques décigrammes de l'iode à essayer dans la liqueur normale d'iodure de potassium (pour **0,1** gr. d'iode, **4** à **5** centm. c. de liqueur), et on ajoute ensuite de l'acide sulfureux étendu jusqu'à disparition de la couleur brune, et après l'addition d'eau amidonnée, on détermine l'excès d'acide sulfureux.

$a\ (nt\text{-}t')$ représente l'iode contenu dans la quantité A soumise à l'analyse.

c. ***Chlore.*** — On calcule la quantité x de chlore d'après l'iode mis en liberté, suivant l'équation

$$x = \frac{Cl}{I} a\ (nt\text{-}t').$$

Pour la détermination du chlore (dans le chlorure de chaux, par exemple), on mêle la dissolution de la quantité A avec un excès de liqueur titrée d'iodure de potassium, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à faible réaction acide, et on détermine l'iode mis en liberté. De l'équation $2\,I : 2\,Cl = a\ (nt\text{-}t') : x$, on tire la quantité de chlore contenu dans A.

$$x = \frac{Cl}{I} a\ (nt\text{-}t').$$

Si on emploie $\frac{100\,Cl}{I} a$ de chlorure de chaux sec pour l'essai, la différence $nt\text{-}t'$ nous donnera immédiatement la quantité en centièmes.

d. ***Peroxyde.*** — On chauffe le peroxyde avec de l'acide chlorhydrique en excès (comme en a), et on fait arriver le chlore qui se dégage dans de la liqueur d'iodure de potassium en excès. Pour chaque équivalent de RO^2, il y a **1** équivalent d'iode mis en liberté. Dans un essai de manganèse A, on obtient les centièmes de peroxyde de manganèse x, d'après la formule :

$$x = \frac{100\ (Mn + O^2)}{AI} a\ (nt\text{-}t').$$

e. ***Acide sulfureux*** (et ***hydrogène sulfuré***). — Leur dissolution,

si elle doit être déterminée par l'iode, doit contenir au plus 0,04 %. Un acide concentré est étendu dans un vase gradué avec de l'eau bouillie et refroidie à l'abri de l'air, jusqu'à ce titre environ. Du volume général *P*, on mesure *p* volumes, on ajoute de l'eau amidonnée, et on recherche ensuite la quantité d'iode *at*, nécessaire pour faire paraître la couleur bleue. La quantité d'acide renfermée dans le volume *P* sera :

$$x = \frac{P(S + O^2)}{pI} at.$$

Pour l'hydrogène sulfuré, c'est $S + H$ qui remplace, dans la formule, l'acide sulfureux $(S + O^2)$.

38. **Essai du fer.** — On se prépare d'abord une liqueur titrée de permanganate de potasse; pour cela, on fait dissoudre **1** gram. de corde à piano fine dans **25** à **30** gram. d'acide chlorhydrique concentré, autant que possible à l'abri de l'air. A la dissolution étendue jusqu'à un litre (*), et qui ne contient que du fer protoxydé, on ajoute avec la burette la dissolution de permanganate de potasse, à la fin goutte à goutte, jusqu'à ce que la couleur pourpre ne disparaisse plus et que la liqueur ait pris une coloration rosée. Le nombre de centimètres cubes employés de la dissolution de permanganate de potasse correspond au poids du fer métallique dissous (**1** gramme). Pour l'essai des minerais de fer, on les dissout complétement par la digestion avec l'acide chlorhydrique concentré, et on réduit l'oxyde de fer qui pourrait s'y trouver avec le zinc pur (ne renfermant pas de fer), jusqu'à ce que la liqueur soit devenue verdâtre; la réduction se fait moins bien par l'ébullition avec le sulfite de soude, en chassant à la fin l'excès d'acide sulfu-

---

(*) Pour obtenir, pour cet usage, la dissolution du permanganate de potasse, on calcine légèrement, dans un creuset de Hesse, 8 p. de manganèse en poudre fine, 10 p. d'hydrate de potasse, et 7 p. de chlorate de potasse (que l'on a d'abord mêlés avec un peu d'eau, puis évaporés à siccité). La masse fondue est dissoute dans l'eau chaude, la dissolution additionnée d'un peu d'acide azotique et décantée (non filtrée).

reux. Après la réduction, on étend la liqueur *acide* jusqu'au volume d'un litre, et on l'essaye avec la liqueur titrée de permanganate de potasse; d'après la quantité de liqueur titrée employée, on calcule la richesse en fer.

39. **Essai du salpêtre.** — *a*. Six équivalents (163 parties) de fer qui sont en dissolution à l'état de protochlorure demandent, pour la complète transformation en perchlorure, 1 équivalent (102 parties) de salpêtre ($6FeCl + KO, AzO^5 + 4HCl = 4HO + KCl + AzO^2 + 3Fe^2Cl^3$); prend-on moins de salpêtre, ou celui-ci est-il impur, il restera une quantité correspondante de protochlorure en dissolution. C'est sur ce principe que repose l'essai du salpêtre. Dans un ballon d'environ 150 centm. c., on dissout 2 gram. de corde à piano dans environ 80 à 100 centm. c. d'acide chlorhydrique concentré, autant que possible à l'abri de l'air; après la dissolution, on y ajoute 1,2 du salpêtre à essayer, et on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur soit redevenue claire. On l'étend alors jusqu'au volume d'un litre, et au moyen d'une dissolution titrée de permanganate de potasse, on détermiue la quantité de fer qui est encore à l'état de protoxyde; et, d'après cela, on calcule le degré de pureté du salpêtre. Par exemple, s'il faut 50 centm. c. de la dissolution de permanganate de potasse pour oxyder 1 gram. de fer, et si dans l'essai précédent il en a fallu 10 centm. c., il y avait encore 0,200 gram. de fer protoxydé qu'il faut déduire de 2 gram. mis en expérience. D'après cela, 1,2 de salpêtre ont transformé 1,9 de fer en oxyde; mais 1,000 de fer exigent 0,708 de salpêtre pur; celui mis en expérience ne renfermait donc que $1,8 \times 0,608 = 1,094$ gram. ou (comme on avait pris 1,2 de salpêtre *brut*) 91,2 % de salpêtre *pur*.

b. Ou bien, par la calcination avec la moitié de son poids de suie et 6 fois son poids de sel marin décrépité, on transforme le salpêtre en carbonate de potasse, on détermine alcalimétriquement (d'après le § 33) la quantité de potasse, et, d'après cela, on calcule la quantité de salpêtre pur.

40. **Poudre à tirer.** — On détermine l'eau hygroscopique

par la dessiccation sur l'acide sulfurique dans le vide; on traite par l'eau pour dissoudre les sels solubles, on évapore la dissolution saline à siccité; et, après une forte calcination du résidu, on le pèse pour avoir la quantité de salpêtre. Pour la détermination du soufre, on mélange 1 gramme de poudre avec son poids de carbonate de soude sec, autant de salpêtre, et 4 fois autant de sel de cuisine décrépité, et on chauffe dans le creuset de platine jusqu'à ce que la masse soit devenue blanche. De la dissolution, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; le charbon se trouve par différence.

41. **Acide cyanhydrique** (eau d'amandes amères, cyanure de potassium).

Pour le dosage de l'acide cyanhydrique officinal, on précipite une quantité pesée par l'azotate d'argent jusqu'à disparition de toute odeur, et on pèse le cyanure d'argent, lavé et desséché à 120°. — Les eaux d'amandes amères et de laurier-cerise doivent être d'abord additionnées d'ammoniaque, puis d'azotate d'argent, et enfin d'acide azotique ($AgCy : CyH = 134 : 27$).

Ou bien on mélange à la liqueur cyanhydrique quelques gouttes d'une dissolution de sel de cuisine, puis de la potasse caustique jusqu'à forte réaction alcaline, et on fait tomber dans cette liqueur une dissolution titrée d'azotate d'argent, jusqu'à ce que le trouble ne disparaisse plus par l'agitation ($AgO, AzO^5 : 2\,CyH = 170 : 54 = 6,296 : 2$).— On dissout 6,3 gr. d'azotate d'argent fondu dans une quantité d'eau suffisante pour faire un volume de 1,000 centm. c., qui correspondent à 2 gr. d'acide cyanhydrique (1 centm. c. = donc 0,002 gr.).

42. **Sucre, amidon.** — La détermination du sucre (dans les urines diabétiques, les raves et le suc de raisin) se fait avec une dissolution alcaline de sulfate de cuivre, que l'on obtient en mélangeant une dissolution de 40 gr. de sulfate de cuivre cristallisé dans 160 gr. d'eau, avec une dissolution de 160 gr. de tartrate neutre de potasse dans peu d'eau et avec 600 à 700 gr. d'une lessive de soude caustique de 1,12 de densité. On étend ce mélange à 1154,4 centm. c., à la température de 15°. 10 centm. c. de cette

dissolution cuprique correspondent à **0,05** gr. de sucre de raisin sec ($C^{12}H^{12}O^{12}$). — Pour l'analyse d'une liqueur sucrée, on étend de **10** à **20** fois le volume d'une quantité déterminée, de manière qu'elle renferme au plus **1** % de sucre (**10** centm. c. de sucre de raisin sont étendus par exemple à **200** centm. c.). D'un autre côté, on étend **10** centm. c. de la dissolution cuprique avec **40** centm. c. d'eau, on chauffe à l'ébullition, et dans cette liqueur bouillante on verse goutte à goutte avec la burette la dissolution sucrée, jusqu'à ce que tout le cuivre soit réduit. Plus on approche de ce point, et plus le précipité (de protoxyde de cuivre) augmente, et plus il devient rouge. La liqueur filtrée ne doit plus donner de réaction propre au cuivre, ni avec l'hydrogène sulfuré, ni, après avoir acidulé, avec le cyanure jaune; s'il y a un excès de sucre, la liqueur filtrée est jaunâtre. — Pour déterminer de la même manière le sucre de canne et l'amidon, il faut les transformer en sucre de raisin, en les chauffant pendant plusieurs heures avec l'acide sulfurique ou l'acide tartrique. **100** parties de sucre de raisin ($C^{12}H^{12}O^{12}$) correspondent à **95** parties de sucre de canne ($C^{12}H^{11}O^{11}$) et à **90** parties d'amidon ($C^{12}H^{10}O^{10}$).

43. Quinine (dans les écorces de quinquina).

On épuise **8** à **10** gr. d'écorce pulvérisée, par plusieurs ébullitions avec l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et on lave ensuite l'écorce à l'eau. On évapore la liqueur filtrée à siccité au bain-marie, et on traite le résidu par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique : du rouge cinchonique reste indissous. On concentre sa dissolution filtrée, et on précipite la quinine (impure) par l'ammoniaque. On lave le précipité avec un peu d'eau, et on le pèse sur un filtre desséché à **100°**. — Par l'éther, on peut lui enlever la quinine; la cinchonine reste indissoute. — Dans le sulfate de quinine du commerce, on détermine la présence de la cinchonine, en agitant le sel avec l'ammoniaque, puis avec l'éther. La cinchonine qui se sépare est traitée plusieurs fois par l'éther, puis pesée.

44. Morphine (dans l'opium).

On épuise environ **6** à **8** gr. d'opium par plusieurs traitements

à l'alcool étendu et chaud, on évapore à siccité après l'addition de 3 à 4 gr. de carbonate de soude cristallisée, on lave le résidu avec de l'eau froide, à la fin plusieurs fois avec de l'esprit-de-vin; on dissout ensuite la morphine impure dans l'acide acétique étendu, et on la précipite de la liqueur filtrée par l'ammoniaque, que l'on n'ajoute qu'en faible excès. On la pèse enfin sur un filtre desséché à 100°.

45. **Nicotine** (dans le tabac).

On épuise environ 10 gr. de tabac en poudre dans un appareil à déplacement avec de l'éther ammoniacal, on évapore l'extrait jusqu'à ce que tout l'ammoniaque soit chassée, et on neutralise le résidu avec l'acide sulfurique étendu titré ($SO^3 : C^{20}H^{14}Az^2 = 40 : 162$).

46. **Analyse du lait.** — On évapore environ 15 à 20 gr. de lait à siccité au bain-marie avec une quantité connue (3 à 4 gr.) de plâtre calciné, humecté et de nouveau desséché. Par le pesage, on obtient le poids des matières fixes (et par conséquent par différence aussi celui de l'eau). On traite à plusieurs reprises une partie du résidu broyé avec l'éther; par le pesage du résidu desséché, on reconnaît par la perte de poids la quantité de beurre. On traite maintenant à plusieurs reprises avec l'alcool (de 85° c.), et on pèse de nouveau; la perte de poids indique la quantité de sucre de lait et des sels solubles dans l'alcool; si enfin on retranche du résidu le poids du plâtre ajouté, on obtient la quantité de la caséine et des sels insolubles. Pour la détermination des sels fixes, on évapore une autre portion de lait, et on calcine le résidu jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé; leur analyse plus précise se fait comme celle d'une cendre (§ 31). — Pour la détermination directe du sucre de lait, on ajoute un peu d'acide acétique à 50 à 60 gr. de lait, on chauffe à 50 ou 60°, on filtre, et on se sert de ce petit-lait pour déterminer du sucre au moyen d'une dissolution cuprique alcaline (p. 175), que l'on a d'abord titrée avec du sucre de lait pur.

47. **Analyse de l'urine.** — 1° On détermine le poids spécifique.

2° On obtient le poids des ***matières organiques*** et des ***sels fixes*** renfermés dans l'urine (ainsi que le poids de l'eau) en évaporant environ 15 à 20 gr. d'urine et en pesant le résidu desséché à 110°; si on calcine ce résidu dans un creuset de porcelaine, en humectant avec de l'acide azotique, jusqu'à disparition du charbon, on a la quantité de ***sels fixes***. Leur détermination se fait comme celle d'une cendre (§ 31).

3° *Acide urique.* — On acidule environ 200 gr. d'urine avec l'acide chlorhydrique, et on recueille sur un filtre l'acide urique qui s'est déposé au bout de deux jours; ou bien on ajoute au résidu de l'urine, insoluble dans l'alcool, de l'acide chorhydrique étendu, et on recueille sur le filtre l'acide urique resté indissous.

4° *Chlorure de sodium* et *urée* ($C^2H^4Az^2O^2 = U$).

a. *Chlorure de sodium.* — Une dissolution étendue d'azotate de mercure donne un précipité avec les dissolutions neutres ou légèrement acides d'urée ($U, AzO^5 + 4HgO$). Le bichlorure de mercure ne donne point de précipité. Si une dissolution d'urée renferme du chlorure de sodium, il ne se formera pas de précipité avec l'azotate de mercure tant qu'il y aura encore du chlorure de sodium indécomposé ($HgO, AzO^5 + NaCl = HgCl + NaO, AzO^5$). Un équivalent de mercure correspond à l'équivalent de chlore.

On prépare d'abord une dissolution de sel marin d'un titre connu. Une solution de sel gemme pur, saturée à froid, renferme, dans 10 centm. c., 3,184 gr. de sel; 20 centm. c. de cette dissolution, étendus avec de l'eau au volume de 318, 4 centm. c., donnent une liqueur dont 10 centm. c. renferment 200 milligr. de sel. On prépare ensuite une dissolution normale de mercure. Pour cela, on prend du proto-azotate de mercure cristallisé, et on l'oxyde complétement avec l'acide azotique; on l'épavore à consistance sirupeuse, et on le dissout dans 10 fois son volume d'eau. Pour lui donner la dilution nécessaire, on mélange 10 centm. c. de la solution titrée de sel avec 3 centm. c. d'une dissolution d'urée (4 gr. d'urée dans 100 centm. c.) et 5 cent. c. d'une dissolution saturée à froid de sulfate de soude pur (*). On ajoute maintenant goutte à goutte la dissolution

(*) L'addition de cette dissolution a pour but d'enlever l'acide azotique mis en liberté; il se forme NaO, AzO^5, et $NaO, 2SO^3$.

mercurielle. S'il faut 8 centm. c. pour faire apparaître nettement le précipité, la dissolution est trop concentrée pour permettre une détermination bien exacte : on l'étend donc de son volume d'eau, et on répète l'essai ; s'il exige maintenant 15,8 centm. c., on étend chaque 158 volumes à 200, et 1 centm. c. correspondra à 10 milligr. de sel. (Si la dissolution de mercure renferme des métaux étrangers, la liqueur deviendra dès le commencement opaline, mais cela n'augmentera pas par d'autres additions de la dissolution.)

Un mélange de 2 volumes d'eau de baryte saturée à froid, et de 1 volume d'une dissolution saturée d'azotate de baryte (libre de chlorures et d'acide sulfureux), sert à précipiter les phosphates et les sulfates dans l'urine. On mélange 1 volume de cette dissolution avec 2 volumes d'urine; on filtre le précipité, on neutralise la liqueur alcaline filtrée avec quelques gouttes d'acide azotique, et on en prend 15 centm. c. (= 10 centm. c. d'urée), que l'on essaye comme il a été dit. Par exemple, s'il a fallu 12,5 centm. c. de la dissolution mercurielle, ils indiquent 125 milligr. de sel marin. Pour la détermination ultérieure de l'urée, on précipite, dans des essais très-exacts, le chlore par une solution d'argent; 11,604 gr. d'azotate d'argent fondu sont dissous dans l'eau, pour former un volume de 400 centm. c., et 1 centm. c. de cette dissolution précipite exactement 10 milligr. de chlorure de sodium. D'après cela, on ajoute à une nouvelle quantité de l'urine barytique neutre autant de centimètres cubes de la dissolution argentique qu'il en a fallu de la dissolution d'azotate de mercure, et on détermine l'urée, dans la liqueur filtrée privée d'argent, d'après *b*. 1 (*).

(*) *Détermination du titre d'une dissolution d'azotate de mercure.* Le phosphate de soude est précipité par l'azotate de mercure ; une addition de sel marin fait disparaître le précipité, en tant que le bichlorure de mercure ne précipite pas le phosphate de soude. 1 équivalent de chlorure de sodium correspond à 1 équivalent d'oxyde de mercure (NaCl : HgO = 58,5 : 108). 20 centm. c. d'une dissolution saline préparée à froid sont étendus d'eau pour former un volume de 586,8 centm. c., qui contiennent 2 × 3184 milligr. de NaCl ; 10 centm. c. renferment 103,52 milligr. de NaCl, et correspondent à 200 milligr. d'oxyde de mercure. A ces 10 centm. c. on ajoute 4 centm. c. d'une dissolution saturée à froid de phosphate de soude privé de chlore, et on y fait tomber, goutte à goutte, la dissolution de mer-

b. *Urée.* — 1. *Détermination au moyen de liqueurs titrées.* Cette méthode repose sur la précipitabilité de l'urée par l'azotate de mercure, lorsque l'acide azotique mis en liberté est enlevé par le carbonate de soude ou l'eau de baryte. Dès que la liqueur surnageant le précipité renferme du mercure, toute l'urée est précipitée.

100 milligr. d'urée demandent, pour être précipités, 720 milligr. d'oxyde de mercure ; pour que la coloration jaune (signe de la fin de l'essai) apparaisse par l'addition de carbonate de potasse, il faut 772 d'oxyde de mercure pour 100 d'urée.

10 centm. c. de la dissolution normale de mercure, pour la détermination de l'urée, doivent correspondre à 100 milligr. d'urée, et renfermer 772 milligr. d'oxyde de mercure. On prépare la dissolution de mercure soit en transformant 100 gr. de mercure en azotate d'oxyde et en étendant la dissolution à 1400 centm. c., soit en titrant une dissolution concentrée mercurielle d'après le procédé décrit p. 178 (note), de manière que 10 centm. c. correspondent à un peu plus de 38,5 centm. c. de dissolution de sel, et par conséquent renferment un peu plus que 772 milligr. d'oxyde de mercure.

On titre alors exactement la dissolution normale de mercure, d'une exactitude approchante, avec une dissolution d'urée qui renferme 4 gr. d'urée dans 200 centm. c. ; on ajoute à 10 centm. c. de cette dissolution (= 200 milligr. U), avec la burette, la dissolution de mercure, jusqu'à ce qu'un essai du mélange additionné sur

---

cure, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant. Si pour cela il a fallu, par exemple, 5 centm. c., on étend, pour obtenir un résultat exact, la dissolution de son volume d'eau; on en prend 10 centm. c., on y ajoute du phosphate de soude, et *aussitôt*, au moyen de la burette, la solution de sel, à la fin avec précaution, et en agitant jusqu'à ce que le précipité soit dissous. Si, par exemple, il a fallu 12,5 centm. c. de dissolution de chlorure de sodium, on prend, pour le contrôle, 12,5 centm. c. de cette dissolution, on y ajoute du phosphate de soude, et ensuite de la liqueur mercurielle, jusqu'à ce que le précipité persiste; si maintenant il a fallu, par exemple, 10,25 de dissolution d'azotate de mercure, nous aurons 12,5 centm. c. de dissolution de chlorure de sodium, qui correspondront, en moyenne, à 10,12 centm. c. de dissolution d'azotate de mercure (renfermant 250 milligr. d'oxyde de mercure).

Poids atomiques des corps simples, H = 1.

Aluminium.	Al	13,7	Molybdène. . . .	Mo	46
Antimoine.	Sb	129	Nickel.	Ni	29,6
Argent.	Ag	108	Niobium.	Nb	
Arsenic.	As	75	Or.	Au	197
Azote.	Az	14	Osmium.	Os	99,6
Baryum.	Ba	68,5	Oxygène.	O	8
Bismuth.	Bi	208	Palladium.	Pd	53,3
Bore.	B	10,9	Pelopium.	Pe	
Brome.	Br	80	Phosphore.	P	31
Cadmium.	Cd	56	Platine.	Pt	98,7
Calcium.	Ca	20	Plomb.	Pb	103,7
Carbone.	C	6	Potassium.	K	39,2
Cérium.	Ce	47	Rhodium.	R	52,2
Chlore.	Cl	35,5	Ruthénium. . . .	Ru	52,2
Chrome.	Cr	26,7	Sélénium.	Se	39,5
Cobalt.	Co	29,5	Silicium.	Si	21,3
Cuivre.	Cu	31,7	Sodium.	Na	23
Didyme.	D	50	Soufre.	S	16
Erbium.	E		Strontium.	Sr	43,8
Étain.	Sn	58	Tantale.	Ta	184
Fer.	Fe	28	Tellure.	Te	64,2
Fluor.	F	19	Terbium.	Tb	
Glucinium.	Gl	7,05	Thorium.	Th	59,6
Hydrogène.	H	1	Titane.	Ti	25
Iode.	I	127,1	Tungstène. . . .	W	92
Iridium.	Ir	99	Uranium.	U	60
Lanthane.	La	47	Vanadium.	V	68,6
Lithium.	Li	6,5	Yttrium.	Y	
Magnésium.	Mg	12	Zinc.	Zn	32,6
Manganèse.	Mn	27,6	Zirconium.	Zr	33,6
Mercure.	Hg	100			

TABLE DES MATIÈRES.

PREMIÈRE DIVISION.

Caractères des oxydes métalliques et de leurs sels.

DEUXIÈME DIVISION.

Propriétés des métalloïdes et de leurs composés les plus importants.

TROISIÈME DIVISION.

Exemples d'analyse quantitative.

Ces circonstances exposées à l'audience du 13, il fut établi que M. Béraud avait déjà subi une condamnation pour avoir vendu des capsules, dites au copahu pur, et qui, cependant, étaient sophistiquées avec *quatre-cinquièmes* d'huile fixe!.. (Voir notre numéro de février 1853).

M. Besse, excipant de sa bonne foi, a prétendu tenir les flacons par lui vendus, d'une des principales maisons de drogueries de Paris, à laquelle M. Béraud affirmait, de son côté, avoir donné des flacons en dépôt.

Le tribunal a repoussé cette allégation et condamné M. Béraud à 500 fr. de dommages-intérêts, M. Besse à 50 fr. Il a, de plus, ordonné l'insertion du jugement dans trois journaux au choix de M. Fumouze-Albespayres, tous les frais à la charge de MM. Béraud et Besse.

NOTA. — Ce jugement n'est que la conséquence de la jurisprudence générale ; il est d'accord avec les principes de loyauté industrielle appliqués par la justice en toute matière. Il doit apprendre une fois de plus à nos confrères combien il leur importe de s'assurer de la provenance des produits qu'ils tiennent dans leur officine. Si, en effet, la main de la justice s'appesantit particulièrement contre les contrefacteurs et imitateurs, le jugement que nous venons de citer prouve surabondamment le danger qui menace les intermédiaires droguistes, pharmaciens ou autres, lors même que leur bonne foi peut être utilement invoquée. *Signé* A. CHEVALLIER.

VARIÉTÉS.

—

DE L'AVANTAGE QU'IL Y AURAIT D'UTILISER LES MARCS DE RAISINS OU DE POMMES POUR OBTENIR DES BOISSONS ALIMENTAIRES ;

Par A. CHEVALLIER fils, chimiste (1).

Le vin et le cidre, dont la consommation journalière ne fait que s'ac-

(1) Nous n'avons pas la prétention, en publiant cette note, de croire que nous sommes le premier qui se soit occupé des liquides destinés à

pour la province sont à la charge des acquéreurs.

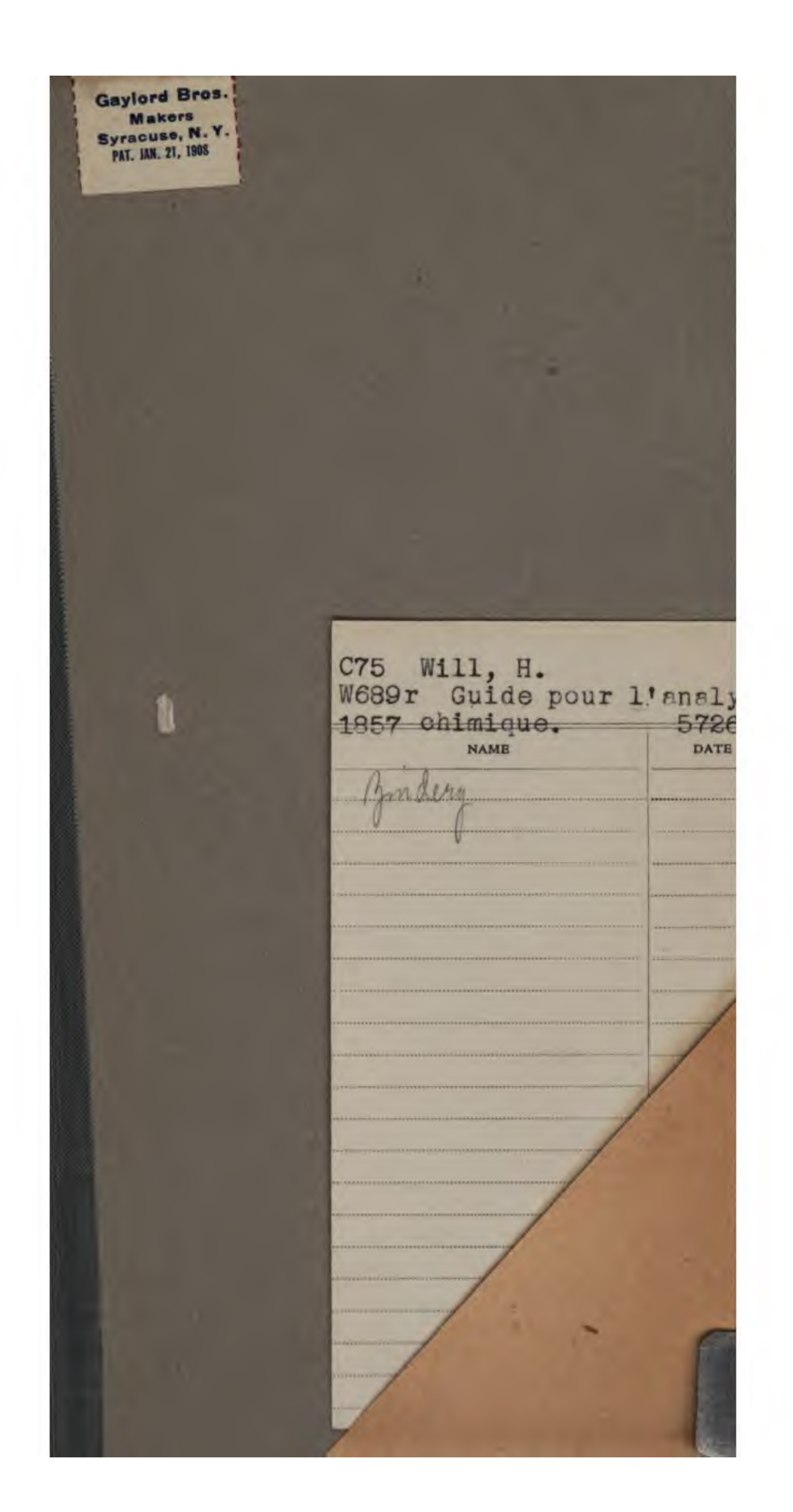
Nota. Ce portrait est d'une parfaite ressemblance et d'une très-belle exécution.

ORFILA (A.-F.), docteur en médecine, et lauréat de la Faculté de Médecine de Paris (médaille d'or de l'École Pratique, 1851). — DE L'ÉLIMINATION DES POISONS; comparaison des procédés proposés pour rechercher le plomb, le cuivre et le mercure, contenus dans les substances organiques. In-4, 1852. Prix : 2 fr. 50.

ORFILA (A.-F.), professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris, lauréat de la même Faculté et de l'Institut. — DE LA CHALEUR DANS LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES. In-8, 1853. 2 fr. 50

RICHARD (Achille), professeur de botanique et d'histoire naturelle à la Faculté de Médecine de Paris, membre de l'Institut de France (Académie des sciences), membre de l'Académie de médecine, etc. — ÉLÉMENTS D'HISTOIRE NATURELLE MÉDICALE, contenant des notions générales sur l'histoire naturelle, la description, l'histoire et les propriétés de tous les aliments, médicaments ou poisons tirés des végétaux et des animaux. QUATRIÈME ÉDITION, revue, corrigée et considérablement augmentée, ornée de MILLE GRAVURES intercalées dans le texte. 3 vol. in-8, dont le 1er contient la *zoologie*, les 2e et 3e, la *botanique médicale*; 1849. 20 fr.

RIGNOUX, Imprimeur de la Faculté de Médecine,
rue Monsieur-le-Prince, 31.



Gaylord Bros.
Makers
Syracuse, N. Y.
PAT. JAN. 21, 1908
C75 Will, H.
W689r Guide pour l'analy
1857 chimique. 5726
NAME
DATE
Bindery

